

Abschlussbericht

Entwicklung, Bau, Betrieb und Simulation eines 1 kW-HT-PEMFC-Stacks

J. Scholta, L. Küppers, R. Kuhn, L. Jörissen

Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-Forschung (ZSW)
Ulm

Förderkennzeichen ZO4B 26008

Laufzeit: 1.10.2006 bis 30.6.2009

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Programms „Herausforderung Brennstoffzelle“ mit Mitteln aus der Zukunftsoffensive IV des Landes Baden-Württemberg finanziert.

Oktober 2009

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung	3
2	Zusammenfassung	4
3	Ergebnisse	9
3.1	AP 1000 Modellierung und Simulation von HT-PEMFC-Stacks	9
3.1.1	Ebenen der Modellierung und Simulation	9
3.1.2	Modellierung und Simulation	12
3.1.2.1	Zellspannungen und Reaktionswärmen	12
3.1.2.2	Wärmehaushalt im Nichtgleichgewichtsfall (An- und Abfahren)	17
3.2	AP 1200 Modellierung des Wärmehaushaltes eines HT-PEM Stacks	18
3.2.1	Grundlegende Aspekte	18
3.2.2	Designregeln	19
3.2.3	Designerstellung für eine HT-PEMFC mit externer Kühlung	23
3.2.3.1	Dimensionsanforderungen an den Stack für den Einsatz einer externen Kühlung	23
3.2.3.2	Designerstellung für eine 100 cm ² -HT-PEMFC mit externer Kühlung	32
3.3	AP 1300 Diagnostische Ausnutzung der Modellierung	37
3.3.1	CO-Diagnose mit Hilfe eines Parametermodells	37
3.4	AP 1400 Modellvalidierung	39
3.4.1	Modellierung des Zell-Wärmehaushalts	39
3.4.2	Modellierung des Anfahrvorgangs	43
3.4.3	Modellierung des Stack-Wärmehaushalts	44
3.4.3.1	Messungen am 10-Zell-Stack	44
3.4.3.2	Messungen am 24-Zell-Stack	45
3.4.4	Modellierung des Wasserhaushalts bei An- und Abfahrzuständen	49
3.5	AP 2000 Bau und Charakterisierung von PEM-Brennstoffzellenstacks	58
3.6	AP 2100 Erstellung eines HT-PEMFC-Stackdesigns	58
3.6.1	Dichtungsmaterialien und Funktionswerkstoffe	58
3.6.2	Zelldesign	59
3.7	AP 2200 Herstellung und Erprobung von Validierungs-Stacks	61
3.7.1	Zellherstellung	61

3.8	AP 2300 Herstellung und Erprobung von eines Vollstacks.....	62
3.8.1	Zellherstellung	62
3.9	AP 2400 Charakterisierung des 24-Zell-Stacks	66
3.10	AP 2500 Diagnoseverfahren.....	67
3.10.1	Messungen an NT-PEMFC	68
3.10.2	Messungen an HT-PEMFC	71
3.10.3	Ergebnisse Zellcharakterisierung	80
3.11	AP 3000 Auswertung und Dokumentation	87
4	Projektmanagement	88
4.1	Soll / Ist – Vergleich (Zeitplan, Projektziele)	88
5	Ausblick.....	89
6	Literatur	90
	Anhang A.....	91

1 Zielsetzung

Im Rahmen des Projekts soll ein Hochtemperatur-PEMFC-Stack (HT-PEMFC) mit einer Leistung von einem kW_{el} entwickelt, gebaut, betrieben und simuliert werden.

Für die Auslegung des Stacks wird auf die aus dem Niedertemperatur-PEMFC-Feld bekannten Techniken des Stackbaus sowie auf die vorhandenen Kenntnisse aus der PAFC- und SOFC-Technik zurückgegriffen. Begleitend zur Konstruktion und zum Betrieb des Stacks wird eine Modellierung und Simulation des HT-PEMFC-Stacks erstellt und anhand der Betriebsdaten validiert. Weiterhin werden im Rahmen des Betriebs geeignete Betriebsführungsstrategien und Diagnoseverfahren entwickelt, welche einen sicheren Betrieb dieser Stacks sowie eine online-Zustandsbestimmung (state of health) erlauben.

2 Zusammenfassung

AP 1100 Grundlagen für die HT-PEM Modellierung mit Hilfe adaptierter Ansätze für die Einzelzelle

Aufsetzend auf ein existierendes PEMFC-Modell wurden die abweichenden Parameter (z.B. Elektrolytleitfähigkeit als Funktion der Temperatur, Löslichkeiten und Beweglichkeiten, Diffusionskonstanten) identifiziert. Die entsprechenden Funktionen wurden in das Modell integriert. Das aus Referenzdaten bekannte Spannungsverhalten der HT-PEMFC wurde mit dem erstellten Modell nachgebildet. Weiterhin wurden alle für die Modellierung des Anfahrverhaltens einer HT-PEMFC erforderlichen Parameter identifiziert und die entsprechenden Gleichungen erstellt.

AP 1200 Modellierung des Wärmehaushaltes eines HT-PEM Stacks

In diesem Arbeitspaket wurden die vorab evaluierten Modelle für die Kühlung von HT-PEMFC verfeinert und in zwei Varianten weiter detailliert. Im Einzelnen wurden die Varianten

- Luftkühlung (zellintern und extern) sowie
- externe Kühlung mit flüssigen Medien

näher untersucht.

Der Einsatz einer Luftkühlung erscheint insbesondere bei Anwendungen zur portablen Stromerzeugung geeignet. Entsprechende Ansätze wurden in einer Zellmodellierung näher untersucht.

Für Anwendungen, in denen auch die Abwärme der Zelle genutzt werden soll, kommt lediglich die Kühlung mit einem flüssigen Wärmeträgermedium (nichtwässrig oder wässrig) in Betracht, welches den Vorteil einer einfachen Auskoppelbarkeit von Wärme aufweist.

Thermoölbasierte Systeme erlauben den Aufbau eines drucklos arbeitenden Kühlsystems und werden als zielführend für den Aufbau von Kurz- und Vollstacks

angesehen. Entsprechende Modellierungen auf Zellbasis wurden durchgeführt und erlauben eine geeignete Auslegung hinsichtlich Wärmeankopplung, hinreichend niedrigen Druckabfällen und gleichmäßiger Temperaturverteilung in der Zelle. Die aus der Modellierung hervorgegangenen Designs wurden in einem ersten Prototyp (24 Zellen) verifiziert.

Da die zellinterne Kühlung mit Thermoölen mit Nachteilen behaftet ist /1/, wurden Konzepte für eine externe Kühlung mit thermoölbasierten oder anderen Medien näher untersucht.

Zunächst wurden in einer Parameterstudie allgemeine Zusammenhänge zwischen der möglichen Längen- und Breitendimensionierung einer HT-PEMFC in Abhängigkeit von den Parametern spezifische Wärmeleistung, Wärmeleitfähigkeit der Bipolarplatte und der Plattendicke erarbeitet.

Hierbei wurde der Anforderung eines ausreichend hohen Temperaturgradienten zwischen dem Kühlmedium und den Aktivbereich Rechnung getragen. Mehrere nach den Ergebnissen der Parameterstudie mögliche Konstruktionen wurden detailliert mittels FLUENT™ untersucht. Die Ergebnisse wurden anlässlich des Projekttreffens sowie auf dem Fuel Cell Seminar 2007 /2/ vorgestellt und veröffentlicht /3/.

Die aus der Modellierung der externen Kühlung sich als bestgeeignet herausstellende Basisvariante wurde durchkonstruiert und nochmals hinsichtlich des Wärmehaushalts modelliert. Die Ergebnisse einschließlich des Vergleichs mit experimentell ermittelten Daten wurden anlässlich des Projekttreffens auf der f-cell-Tagung 2008 vorgestellt und veröffentlicht /4/.

AP 1300 Diagnostische Ausnutzung der Modellierung

Im Rahmen dieses Arbeitspakets wurde ein auf dem Konzept des Luenberger Streckenbeobachters basierendes Modell näher betrachtet, da in diesen ein existierendes U-I-Kennlinien-Parametermodell integriert werden kann. Ausgehend von den Parametern

- Zellstrom
- Zellspannung
- Zelltemperatur
- Anoden- und Kathoden-Druck

- Anodengasseitiger Inertgasanteil sowie
- Umsatz Anode und Kathode

kann dieses Modell einen CO-Sprung und damit den Zeitgang der CO-Konzentration ermitteln. Dieses Modell wurde mit Referenzkennlinien getestet und verifiziert.

AP 1400 Modellvalidierung

Im Rahmen dieses Arbeitspakets wurden umfangreiche experimentelle Untersuchungen zur Validierung der Zellmodellierung des Wärmehaushalts durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde ein 10-Zell-Stack mit einer im mittleren Zellbereich angebrachten Spezialbipolarplatte versehen, welche verteilte Bohrungen für Thermoelemente enthält. Es zeigt sich, dass die im Betrieb des HT-PEMFC-Stacks ermittelte Temperaturabweichung geringfügig niedriger liegt als von den Modellierungsergebnissen zu erwarten. Damit konnte die Funktionsfähigkeit des Zelldesigns mit externer Kühlung gezeigt werden.

Weiterhin wurde in diesem Arbeitspaket das modellierte Anfahrverhalten bezüglich des Stack-Temperaturanstiegs mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Auch in diesem Punkt konnte eine gute Übereinstimmung zwischen Modellierung und Experiment nachgewiesen werden. Die gewonnenen Daten lassen eine Betriebsfähigkeit des Stacks bei Stromdichten von bis zu $0,4 \text{ A/cm}^2$ erwarten.

Die in diesem AP die experimentelle ermittelte T-Verteilung im Stack wurde ebenfalls mit modellierungsmäßigen Überlegungen verglichen. Es zeigte sich, dass die Temperaturverteilung des 10-zelligen Stacks in etwa den Erwartungen entsprach, jedoch deutliche Temperaturunterschiede zwischen den Zellen vor allem bei den Randzellen des 24-zelligen Stacks beobachtet werden konnten. Diese sind auf das Abstrahlverhalten besonders der Endplatten rückführbar und lassen im Ergebnis eine Isolierung des Stacks zur Erzielung einer gleichmäßigen Temperaturverteilung ratsam erscheinen.

Die vergleichende Betrachtung der Modellierungs- und Meßergebnisse hinsichtlich der Temperaturverteilung im Zelldesign mit externer Kühlung zeigte, dass die sich einstellenden Temperatur-Gradienten zwischen den Kühl- und Aktivbereichen hoch genug sind, um Kühlmedien mit einer Eingangstemperatur von 100 °C oder weniger einsetzen zu können. Bei einer Variation des Kopplungsgrades zwischen Stack und

Kühlmedium kann ein breiter Leistungsbereich bei vergleichbarem Temperaturniveau im Aktivbereich gefahren werden. Es wird erwartet, dass bei moderaten Temperaturänderungen im Aktivbereich Leistungsdichten von bis zu $0,4 \text{ W/cm}^2$ mit dem entwickelten Kühlkonzept realisiert werden können.

Von besonderer Bedeutung sind die Validierungsexperimente für den An- und Abfahrbetrieb des HT-PEMFC-Stacks. Die in diesem Abschnitt vorgestellte Modellierung der H_3PO_4 -Konzentration in Abhängigkeit von den Parametern Temperatur und Umsatzgrad wurde für die Auswahl geeigneter Anfahrprozeduren eingesetzt und diese experimentell verifiziert. Es zeigte sich, dass mittels der vorgeschlagenen Prozeduren ein Anfahren aus einem Temperaturniveau von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ mehr als ein dutzend Mal ohne Zellschädigung durchgeführt werden konnte. Als einzuhaltende Mindestkonzentration der Phosphorsäure wurde ein Wert $\geq 87,5 \%$ ermittelt. Die diesbezüglich erzielten Ergebnisse wurden in /5/ veröffentlicht.

AP 2100 und AP 2200

Ausgehend von dem erstellten HT-Basisdesign wurden mehrere Validierungsvarianten erstellt und experimentell erprobt. Wegen der durch den Einsatz von Thermoöl erhöhten Anforderungen an die Dichtigkeit sowie dem schlechteren Rückfederverhalten von FKM-basierten Dichtungen wurde dabei besonderes Augenmerk auf die Gestaltung der Dichtungsbereiche gelegt. Auslagerungstests von bis zu 2.000 h an potentiell geeigneten Dichtungsmaterialien wurden durchgeführt und aus den relativen Gewichtsänderungen geeignete Materialien identifiziert.

Ein Basisdesign eines HT-PEMFC-Stacks mit externer Kühlung wurde erstellt und in mehreren Validierungsstacks erprobt. Die Erprobungen betrafen auch die experimentelle Verifizierung der Temperaturverteilung /4/ sowie die Bestimmung der orts aufgelösten Stromdichteverteilung.

AP 2300

Neben mehreren Validierungsstacks wurde ein 6-zelliger zur Bestimmung der orts aufgelösten Stromdichteverteilung hergestellt und vermessen. Ausgehend von den Ergebnissen der Validierungsstacks wurde das Design für den 500-W-Vollstack mit 24 Zellen erarbeitet, der Stack hergestellt und experimentell erprobt. An weiteren

24-Zell-Stacks wurden Dauerversuche von bis zu 800 h durchgeführt, welche ein weitgehend stabiles Verhalten des Stacks zeigten.

AP 2400

Aus Zeitgründen wurde die Aufnahme eines umfangreichen Kennlinienfeldes an den 6- bzw. 10-zelligen Versuchsmustern vorgenommen. Diese wurden in einem umfangreichen Versuchsprogramm sowohl hinsichtlich ihres Spannungsverhaltens als auch hinsichtlich der sich einstellenden orts aufgelösten Stromdichteverteilung charakterisiert.

AP 2500 Diagnoseverfahren

Ein wesentliches Diagnoseelement für die HT-PEMFC-Stacks ist durch die orts aufgelöste Bestimmung der Stromdichte gegeben. Gemeinsam mit einem Zulieferer wurde ein angepasstes Messkonzept erstellt und dieses auf der Basis eines Niedertemperatur PEMFC-Stacks verifiziert. Hierbei bestätigte sich die Empfindlichkeit der Stromdichteverteilung im Hinblick auf die Parameter Betriebstemperatur, Umsatzgrad und CO-Konzentration.

Das Messverfahren wurde auf den im Umfeld von HT-PEMFC gültigen Bedingungen adaptiert und umfangreiche Messreihen unter Variation der Parameter Temperatur, Gaszusammensetzung, Umsatzgrad und CO-Konzentration durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Abschnitten 3.10.2 und 3.10.3 wiedergegeben.

AP 3000 Auswertung und Dokumentation

Die erzielten Ergebnisse wurden umfassend ausgewertet. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt im Rahmen der einzelnen Arbeitspakete unter besonderer Berücksichtigung des synoptischen Abgleichs zwischen experimentellen und Modellierungsergebnissen. Die erarbeiteten Ergebnisse sind im Abschnitt 3 wiedergegeben und wurden in wesentlichen Teilen veröffentlicht; die Publikationen können dem Literaturverzeichnis entnommen werden. Alle im Rahmen der Projektaktivität durchgeführten Veröffentlichungen sind in Rücksprache mit dem Projektträger erfolgt.

3 Ergebnisse

In diesem Abschnitte werden die erzielten Ergebnisse im Detail dargestellt.

3.1 AP 1000 Modellierung und Simulation von HT-PEMFC-Stacks

3.1.1 Ebenen der Modellierung und Simulation

Die mathematische Beschreibung von Brennstoffzellen erfolgt auf verschiedenen Ebenen. Fünf verschiedene Modellierungs- und Simulationsebenen können unterschieden werden (Abbildung 1). Die Ebenen unterscheiden sich in den Längen- und Zeitskalen.

Die oberste Ebene der Modellierung dient dazu, das Verhalten von kompletten Brennstoffzellenanlagen zu beschreiben. Diese Ebene erlaubt es, Aussagen über den Wirkungsgrad eines gesamten Systems zu treffen, da neben der Brennstoffzelle alle peripheren Komponenten berücksichtigt werden. Darüber hinaus werden mit Hilfe dieser Systemmodelle die Komponenten eines Systems dimensioniert bzw. deren Verschaltung untereinander festgelegt. Die einzelnen Systemkomponenten werden in der Regel durch einfache Modelle abgebildet. Vielfach sind dies Parametersätze oder einfache, stark parametrisierte Modelle: Reine Parametermodelle sind in ihrem Einsatzbereich aber eingeschränkt. Sie sind für die erste Auslegung eines Systems jedoch vielfach unentbehrlich. Sollen die Modelle flexibler einsetzbar sein, müssen die einzelnen Komponenten detaillierter abgebildet werden. Typischerweise werden dann Programme entwickelt, die das Verhalten einer Komponente beschreiben. Diese werden als Subroutine in die Systemsimulationstools eingebunden.

Die nächste Ebene ist die Stacksimulation, die das prinzipielle Verhalten von Zellen und Stacks modellmäßig erfasst. Hierbei wird im Allgemeinen auf detaillierte Beschreibungen der Einzelzellen verzichtet. Das Betriebsverhalten von gesamten Stacks unter realistischen Betriebs- und Randbedingungen steht im Vordergrund. Eine mathematische Auflösung der verschiedenen Schichten der Einzelzellen wird nicht angestrebt. Eine integrale Beschreibung von Stoff- Ladungs- und

Wärmetransportprozessen steht im Vordergrund. Diese vereinfachten Modelle haben jedoch oftmals den Vorteil, dass Ergebnisse sehr schnell berechnet werden können und der Einsatz von Großrechnern nicht erforderlich ist. Neben dem Einsatz als Subroutine in Systemsimulationsprogrammen können, mit Stacksimulationsprogrammen parallel zu einem Experiment, in Echtzeit Simulationen durchgeführt werden. Hiermit ist es dann möglich, kritische Betriebszustände vorherzusagen und zu vermeiden, bevor die Betriebsparameter im Experiment geändert werden. Darüber fließen die Simulationsergebnisse in die Stackkonstruktion ein.

Die Modellierung auf Zellebene ergänzt die Stackmodellierung in dem Sinne, dass Details, die im Rahmen der Stackmodellierung nicht abgebildet wurden, hier modelliert werden können. Die Bilanzgrenze liegt hier um einen Zellausschnitt oder um die gesamte Zelle. Ladungs-, Massen- und Wärmebilanzen werden in diesen Ausschnitten betrachtet. Die einzelnen Schichten der Zelle werden, zumindest teilweise, mathematisch aufgelöst. Beispielsweise werden Wechselwirkungen lokaler Stofftransportphänomene in den porösen Gasverteilern mit dem Flowfield abgebildet. Eine räumliche Auflösung des elektrochemisch aktiven Bereiches findet normalerweise nicht statt. Die elektrochemischen Prozesse fließen als Randbedingung in die Modelle ein. Simulationen auf Zellebenen unterstützten die konstruktive Auslegung sowohl von anoden- und kathodenseitigen Flowfields als auch von Kühlkanälen.

Sowohl auf Zell- als auch auf Stackebene sind Themen mit mechanischem Schwerpunkt wie Verformung und Spannungsverteilung, angesiedelt, welche unmittelbar in die Simulation einfließen. Hierfür konnte im Projekt auf vorhandene Kenntnisse und Erfahrungen aus Modellierung und Design von NT-Systemen zurückgegriffen werden, welche an die im höheren Temperaturbereich und mit geänderten Materialien auftretenden geänderten Parameter angepasst wurden. Weiterhin konnte der Bereich des Einflusses der Flächenpressung auf der experimentellen Ebene abgehandelt werden, da sich bisher nur Verspannungskonzepte mit einer wegkonstanten Verdichtung als hinreichend langzeitbeständig ergeben haben. Der Einfluss der Flowfieldgeometrie konnte

ebenfalls durch Übertragung von aus dem NT-Bereich gewonnenen Ergebnissen /6/, /7/ abgehandelt werden.

Im Laufe der Projektdurchführung hat sich herausgestellt, dass eine auch modellierungstechnisch detailliertere Betrachtung des Wasserhaushalts in An- und Abfahrzuständen sinnvoll ist, da so die Breite der experimentell auf Fahrbarkeit zu testenden Zustände wesentlich eingegrenzt und gleichzeitig breit anwendbare Aussagen zur Zulässigkeit von Betriebspunkten gewonnen werden konnten. Die diesbezüglich erzielten Ergebnisse sind in den Abschnitten 3.4.2 und 3.4.4 dargestellt.

Im μm -Bereich ist die Simulation auf Elektrodenoberfläche angesiedelt. Prozesse in technischen Elektroden werden hier beschrieben. Ladungs- und Massentransferprozesse im Bereich der Dreiphasenzone spielen hier eine entscheidende Rolle. Eine detaillierte Beschreibung der Strukturen wird mit dem Ziel angestrebt, Struktur- Eigenschaftsbeziehungen zu beschreiben.

Auf der molekularen Ebene werden chemische und elektrochemische Phänomene beschrieben und modelliert wobei quantenmechanische Methoden zum Einsatz kommen. Diese Modelle dienen dazu, ein grundlegendes Verständnis dieser Prozesse zu erlangen.

Im Rahmen dieses Projektes liegt der Schwerpunkt der Modellierung und Simulation auf den Ebenen „Stacksimulation“ und „Zellsimulation“.

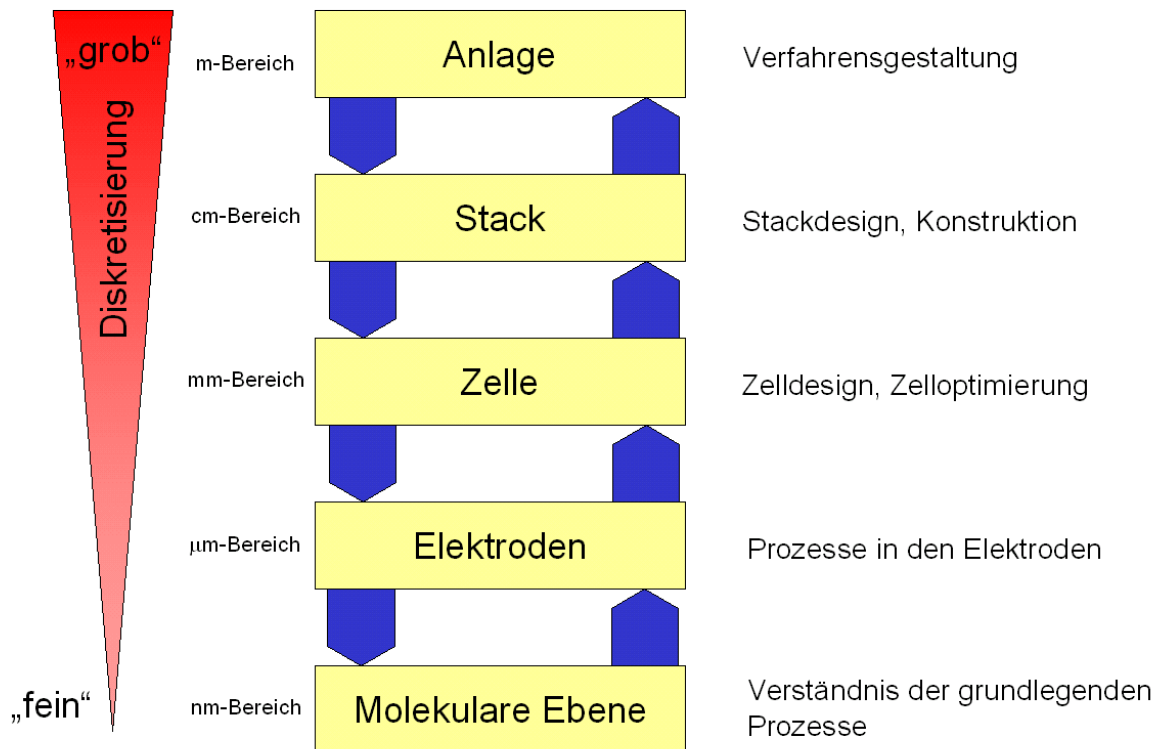


Abbildung 1: Die verschiedenen Ebenen der Modellierung von Brennstoffzellen

3.1.2 Modellierung und Simulation

Im Folgenden wird die prinzipielle Vorgehensweise bei der HT-PEM Modellierung dargestellt. Die Modellierung der Zellspannung erfolgt stationär, hinsichtlich des Wärmehaushalts werden auch instationäre Zustände betrachtet.

3.1.2.1 Zellspannungen und Reaktionswärmen

Für die Bruttoreaktion im Stack gilt



Der Brennstoffzellenstack wird für die Berechnung der Elektrochemie als isotherm angenommen, wobei er ins thermische Gleichgewicht mit den ausströmenden Gasen gebracht wird.

Die gesamte Reaktionsenthalpie $Q_{reaction}$, die bei der H_2 -Oxidation freigesetzt wird, ist über eine Bilanzierung der einzelnen Enthalpien, der an der Reaktion teilnehmenden Komponenten zugänglich. Die Nomenklatur bezüglich der Indizes definiert sich dabei: i (H_2 , O_2 und H_2O) bei Eintritt in die Brennstoffzelle (Index 0) und nach erfolgter Umwandlung (Index equ):

$$\sum [n_{i,0} H_i(p;t)] = Q_{reaction} + \sum [n_{i,equ} H_i(p;t)] \quad (3.1.2-2)$$

Die Einzelzellspannung ergibt sich aus der Leerlaufspannung, die von verschiedenen Verlusttermen eine Reduzierung erfährt.

$$U = U_{ocv} - \Delta U_{c,act} - \Delta U_{a,act} - \Delta U_{ohm} \quad (3.1.2-3)$$

Mit U_{ocv} = Leerlaufspannung der Zelle
 $\Delta U_{c,act}$ = kathodenseitige Aktivierungsverluste
 $\Delta U_{a,act}$ = anodenseitige Aktivierungsverluste
 $\Delta U_{A,ohm}$ = ohmsche Verluste infolge des Membranwiderstandes

Zur Berechnung der einzelnen Verlustterme werden halb-empirische Gleichungen verwendet. Der Sauerstoffanteil der Kathodenluft bestimmt die Leerlaufspannung:

$$U_{ocv} = U_0 - 0.06 \cdot (1 - r_{O_2,in}) \quad (3.1.2-4)$$

U_0 bezeichnet die Leerlaufspannung, wenn an der Elektrode reiner Sauerstoff zur Verfügung stünde.

Die Aktivierungsverluste an der Kathode werden mit einer modifizierten Butler/Volmer Gleichung abgebildet:

$$dU_{c,act} = \frac{2.3 \cdot RT}{0.5 \cdot zF} \log_{10} \left[\frac{i}{k_{c,0} \bar{r}_{O_2} p_c} \cdot \frac{i_{c,lim}}{i_{c,lim} - \frac{i}{k_{c,0} \bar{r}_{O_2} p_c}} \right] \quad (3.1.2-5)$$

mit R = molare Gaskonstante

T = Kelvintemperatur

F = 96490 [As/mol] Faradaykonstante

z = Zahl der übergehenden Ladungen, $z=2$ für Wasserstoff

$k_{c,0}$ = spezifische Austauschstromdichte [A/V/m²/bar] [A/V/m²/bar]

\bar{r}_{O_2} = über die Zelle gemittelter Sauerstoffanteil in der Kathodenluft

p_c = Gesamtdruck auf der Kathodenseite

$i_{c,lim}$ = Grenzstromdichte [A/m²]

Die anodischen Aktivierungsverluste sind gegeben durch die Austausch- und Grenzstromdichte:

$$dU_{a,act} = \frac{i}{r_{H_2} p_a} \left(\frac{1}{k_{a,0}} + \frac{1}{i_{a,lim}} \right) \quad (3.1.2-6)$$

mit $k_{a,0}$ = spezifische Austauschstromdichte [A/V/m²/bar]

\bar{r}_{H_2} = Gemittelte H₂ Molfraktion an der Anode

p_a = Gesamtdruck an der Anode

$i_{a,lim}$ = Grenzstromdichte [A/V/m²/bar]

$$k_{a,0} = \frac{10000}{(0.01 + 0.06242 \cdot \bar{r}_{CO}^{0.568})} \quad (3.1.2-7)$$

Die ohmschen Verluste werden über den Widerstand der Membran bestimmt:

$$dU_{ohm} = i \cdot R \quad (3.1.2-8)$$

Mit der reziproken Leitfähigkeit κ und der Membrandicke d_m erhält man:

$$R = \frac{d_m}{\kappa} \left[\Omega \cdot m^2 \right] \quad (3.1.2-9)$$

Für κ gilt:

$$\kappa = 100 \cdot e^{\left(\frac{-1667}{T} + 2.95 \right)} \left[\frac{S}{m} \right] \quad (3.1.2-10)$$

Der konstante Wert -1667 wird durch einen an die Herstellerdaten angefütteten funktionalen Zusammenhang ersetzt:

$$b = -66.9133 - t^{f(t, \bar{r}_{CO})} \quad (3.1.2-11)$$

Die Funktionswerte $f(t, r_{CO})$ sind tabellarisch im Modell hinterlegt.

Der Zellstrom ist das Produkt aus aktiver Fläche und Stromdichte:

$$I = i \cdot A_m \quad (3.1.2-12)$$

Der elektrische Strom liefert mit Anwendung des Faradayschen Gesetzes den für den kompletten Zellstack erforderlichen Wasserstoffstrom:

$$I \cdot N = z \cdot F \cdot x_{H_2} n_{a, H_2} \quad (3.1.2-13)$$

Die elektrische Leistung folgt aus:

$$P = U \cdot I \cdot N \quad (3.1.2-14)$$

Und darüber hinaus der elektrische Wirkungsgrad als Bruchteil der durch die Reaktion zur Verfügung gestellten Energie:

$$\eta = P / Q_{reaction} \quad (3.1.2-15)$$

Die Enthalpiebilanz bekommt für die Brennstoffzelle folgendes Aussehen. Thermische Verluste Q_{loss} durch die Bipolarplatten und sonstige Flächen werden als konstant angenommen.

$$Q_{reaction} = P_{el} + Q_{cooling} + Q_c + Q_a + Q_{loss} \quad (3.1.2-16)$$

Damit bleibt der von einem Kühlsystem aufzunehmende Teil:

$$Q_{cooling} = m_{coolant} * (h_{coolant,o} - h_{coolant,i}) \quad (3.1.2-17)$$

Der Wärmetransport durch Kathodenluft und Anodengas bestimmt sich unter Berücksichtigung der sich ändernden Massenströme zu:

$$Q_c = m_{c,o} h_{c,o} - m_{c,i} h_{c,i} \quad \text{and} \quad Q_a = m_{a,o} h_{a,o} - m_{a,i} h_{a,i} \quad (3.1.2-18)$$

In Abbildung 2 sind erste simulierte Ergebnisse dargestellt.

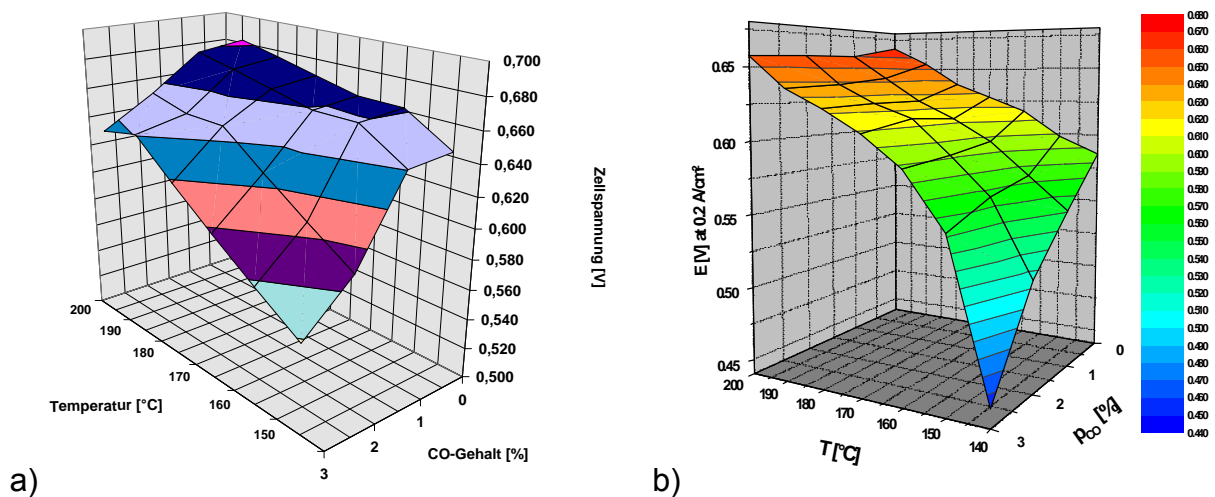


Abbildung 2: Einzelzellspannungen vs. Temperatur und CO-Gehalt bei einer Stromdichte von $0,2 \text{ A/cm}^2$ a) Modell b) experimentell (BASF /8/)

Es zeigt sich, dass das durch den CO-Gehalt und die Temperatur aufgespannte Parameterfeld für die Zellspannung über die gewählte Modellierung mit guter Übereinstimmung darstellbar ist.

3.1.2.2 Wärmehaushalt im Nichtgleichgewichtsfall (An- und Abfahren)

Aufheizverhalten beim Anfahrvorgang

Das Temperaturanstiegsverhalten hängt stark von dem gewählten Gasumsatz, der Zellspannung und dem Zellstrom ab. Die durchgeführte Modellierung berücksichtigt die Wärmebilanzen (einschließlich Luftzu- und -abführung, Wärmeübertragungskoeffizienten und Wärmekapazitäten der Komponenten sowie das in Abschnitt 3.1.2.1 entwickelte Modell der Zellspannung.

$$\dot{Q}_{Air} = A \cdot k \cdot (T_{Air} - T_{Stack}) \quad [1]$$

Der Wärmeübertragungskoeffizient k wurde aus dem Luftausgangstemperaturwerten ermittelt und verhält sich proportional zum Luftstrom:

$$k = 13950 \frac{W_s}{kgm^2K} \dot{m}_{Air} \quad [2]$$

Unter Ansatz der weiter oben behandelten Zellspannungsmodellierung U folgt für die Wärmeleistung im Stack:

$$\dot{Q}_R = (U_0 - U) \cdot I \quad [3]$$

$$\dot{Q}_{Stack} = \dot{Q}_R + \dot{Q}_{Air} \quad [4]$$

$$\dot{Q}_{Stack} = m_{Stack} \cdot cP_{Stack} \cdot \frac{dT_{Stack}}{dt} \quad [5]$$

Die Gleichung wurde mittels einer Runge-Kutta-Methode 4. Ordnung gelöst. Die Ergebnisse sind zusammen mit den experimentellen Werten in Abschnitt 3.4.4 () wiedergegeben.

3.2 AP 1200 Modellierung des Wärmehaushaltes eines HT-PEM Stacks

3.2.1 Grundlegende Aspekte

Die Optimierung des Kühlwasser- bzw. Kühlluftflowfields stellt eine weitere Aufgabe bei der Stackentwicklung dar. Da eine starke Koppelung zwischen Reaktionskinetik und Temperatur besteht, trägt eine möglichst gleichmäßige Abfuhr der entstehenden Wärme aus einer Zelle bzw. aus dem ganzen Stack durch das Vermeiden von sogenannten Hot-spots zum effizienten und sicheren Betrieb bei.

Brennstoffzellen werden im Allgemeinen bei Spannungen von 0,6 - 0,7 V betrieben. Dies bedeutet, dass die Brennstoffzelle in diesem Bereich mit thermodynamischen Wirkungsgraden um 50 % arbeitet. Die Verlustwärme muss somit aus dem Stack abgeführt werden. Die Wärmeleitfähigkeit der Bipolarplatten in Verbindung mit natürlicher Konvektion an der Außenseite des Stack reicht in den meisten Fällen nicht aus, um diese Verlustwärme abzutransportieren. Die meisten NT-PEMFCs werden mit Wasser bei Umgebungsdruck gekühlt, welches in separaten Kühlkanälen geführt wird. Aufgrund der hohen Betriebstemperaturen von HT-PEMFCs ist das gleiche Konzept nicht möglich. Alternative Flüssigkeiten z.B. Thermoöle können jedoch eingesetzt werden. Zur Kühlung der Flüssigkeit sind ein externer Kühler, eine Pumpe und gegebenenfalls ein Gebläse für den Kühler notwendig.

Alternativ bietet es sich an, den Stack mit Luft zu kühlen. Der Systemaufwand verringert sich hierdurch (Abbildung 3) und gegebenenfalls kann der Systemwirkungsgrad bei einem solchen System größer sein als bei einem wassergekühlten System (ein Beispiel im kleinen Leistungsbereich ist der Power Bag des ZSW, auch wenn hier noch andere Einflüsse eine Rolle spielen). Ein luftgekühlter Stack ist im Allgemeinen größer als ein wassergekühlter Stack gleicher Leistung. Wegen der geringeren Anzahl an externen Komponenten kann ein luftgekühltes Gesamtsystem trotzdem kleiner sein.

Eine generelle Aussage, wann ein luftgekühlter Stack einem wassergekühlten Stack vorzuziehen ist, kann jedoch nicht getroffen werden und muss für jeden Anwendungsfall getrennt untersucht werden.

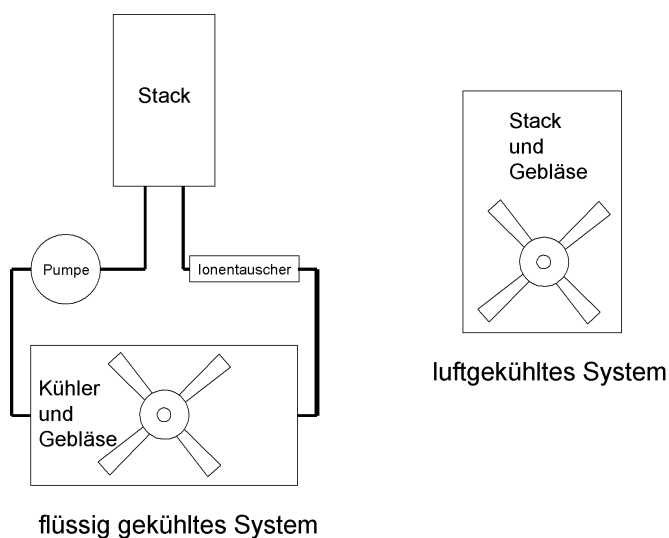


Abbildung 3: Schematische Darstellung eines flüssig gekühlten und eines luftgekühlten Systems

3.2.2 Designregeln

In flüssigkeitsgekühlten Stacks sind kleine Kühlkanäle ausreichend, um einen effektiven Wärmetransport von den Bipolarplatten zum Kühlmedium sicherzustellen. Bei Luftkühlung muss eine größere Wärmeübergangsfläche zur Verfügung gestellt werden. Folgende grobe Abschätzung gilt: Um 0,1 kW Wärme aus einem Stack zu transportieren, ist bei einem Temperaturgradienten von 20 K eine Kühlluftmenge von 248 l min^{-1} (5 g s^{-1}) notwendig. Bei einem angenommenen Druckverlust von 10 hPa in einem Rohr von 0,25 m Länge, ist ein Rohrdurchmesser von 1 cm notwendig. Wird

ein Kühlmittel verwendet, welches in den Eigenschaften mit Wasser vergleichbar ist, kann aufgrund des höheren Pumpenwirkungsgrades der Flüssigkeitspumpen im Vergleich zum Luftgebläse der Druckverlust auf 10 kPa gesetzt werden. Entsprechend ist der notwendige Rohrdurchmesser 0,1 cm und der Volumenstrom $0,07 \text{ l s}^{-1}$ (1 gs^{-1}). Luftgekühlte Stacks sind somit größer als ihre wassergekühlten Gegenstücke. Ein direkter Vergleich Größenvergleich von luftgekühlten und wassergekühlten ZSW-Stacks (NT-PEMFC) ist in Abbildung 4 dargestellt.

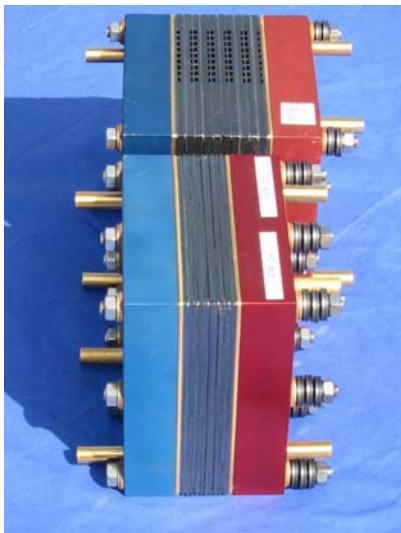


Abbildung 4: Größenvergleich eines luftgekühlten (hinten) und eines wassergekühlten Stacks (vorne) gleicher Leistung (NT-PEMFC)

Um kostengünstige und leichte Stacks herzustellen, sollten die Bipolarplatten dünn sein. Jedoch wird der laterale Wärmetransport dadurch auch verringert, was bei der Auslegung des Kühlflowfields berücksichtigt werden muss, um die gewünschten Temperaturgradienten in der Zelle einstellen zu können. Bei flüssiggekühlten Stacks kann der Temperaturgradient in der Zelle durch die Wasserein- und Austrittstemperatur eingestellt werden. Bei luftgekühlten Stacks tritt die Kühlluft üblicherweise mit der Umgebungstemperatur in den Stack ein. Diese ist normalerweise deutlich niedriger als die Zelltemperatur. Als Konsequenz stellt sich ein hoher Temperaturgradient im Kühlkanal ein. Dieser Temperaturgradient muss bei

der Auslegung der Zellen berücksichtigt werden (dies gilt natürlich auch für flüssiggekühlte Zellen).

Die Kühlung von HT-PEMFC wurde für die folgenden Fälle modelliert:

- Ölkühlung
- Luftkühlung über zellintegrierte Kanäle
- Rippen (isotherme Ränder)
- Wasser

Eine wesentliche Frage besteht darin, inwieweit eine Luftkühlung derart erfolgen kann, dass im Aktivbereich der Zelle a) ein hinreichend hohes Temperaturniveau von 140 °C oder mehr gehalten und b) der Temperaturgradient über den Aktivbereich hinreichend klein ist (ideal: ≤ 10 K). Bei den Modellrechnungen wurden folgende Randbedingungen angesetzt:

- $P_{el. \text{ Zelle}} = 24 \text{ W}$ (0,6 V, 0,4 A/cm²)
- Aktive Zonen: 104 x 103 mm²
- Tiefe der Kühlluftkanäle: 2 mm
- Plattendicke zwischen Kühlkanälen und Flowfield: 1 mm
- $\lambda_{\text{Platte}} = 55 \text{ W/m/K}$

In den folgenden Abbildungen sind die aus verschiedenen Designs resultierenden Temperaturverteilungen wiedergegeben.

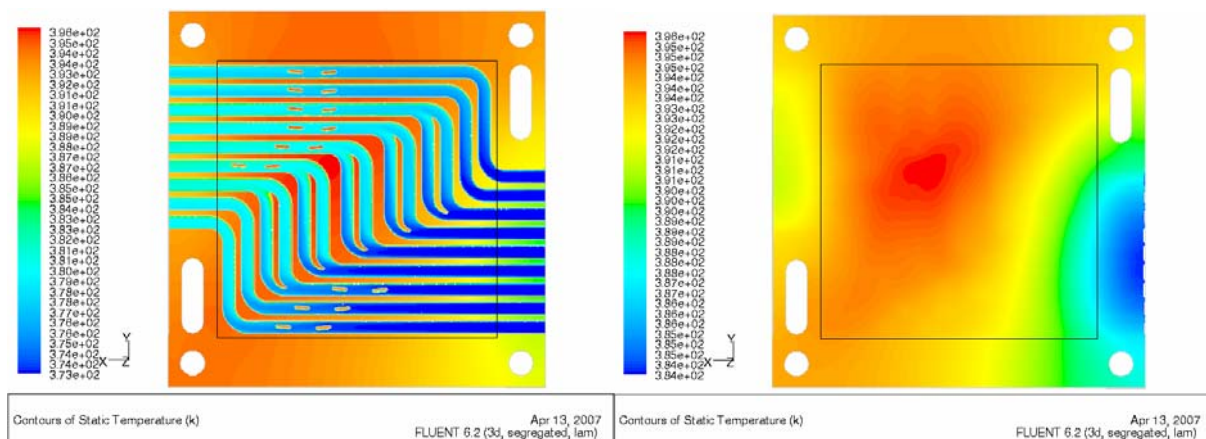


Abbildung 5: Luftgekühlte Zelle

(Kühl- und Elektrodenseite, Tein: 100 °C, Luftmenge: $3,3 \cdot 10^{-4}$ kg/s)

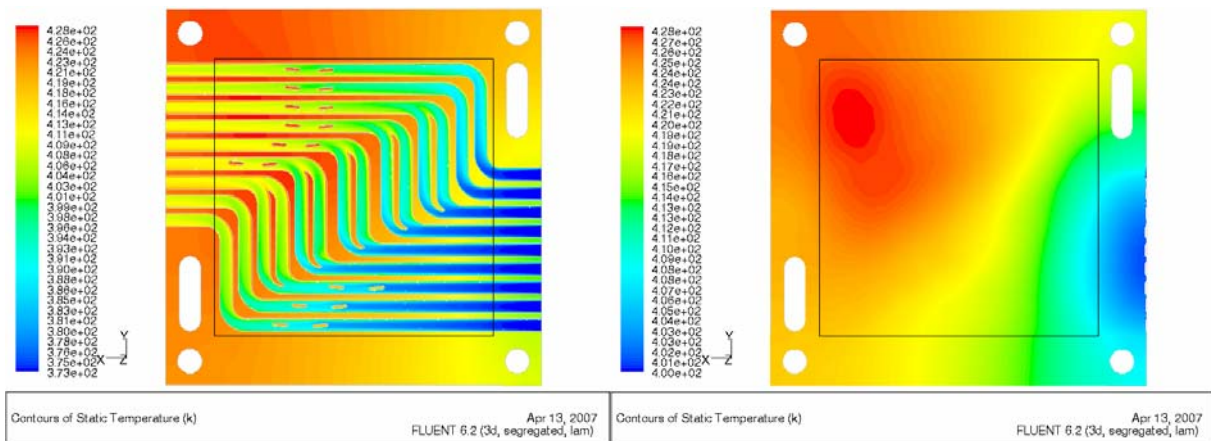


Abbildung 6: Luftgekühlte Zelle

(Kühl- und Elektrodenseite, Tein: 100 °C, Luftmenge: $0,66 \cdot 10^{-4}$ kg/s)

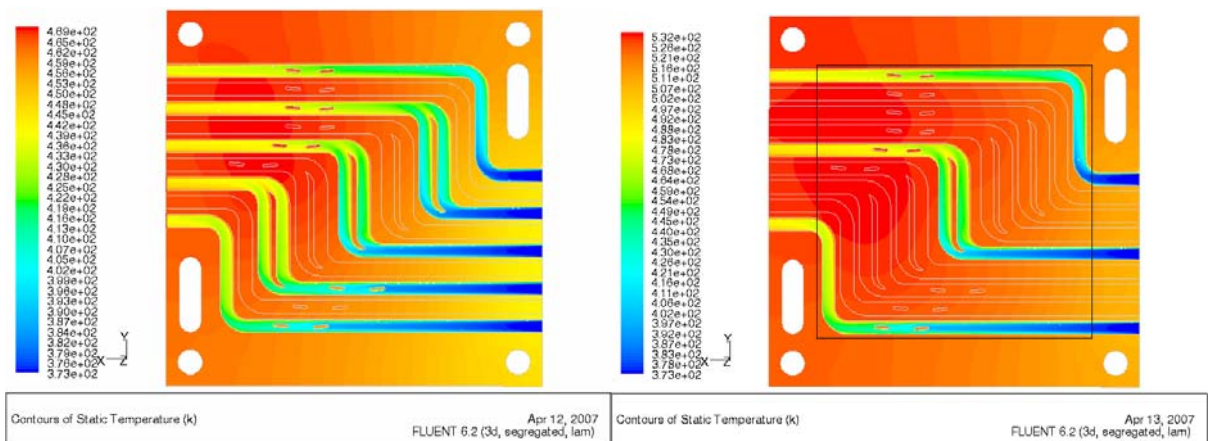


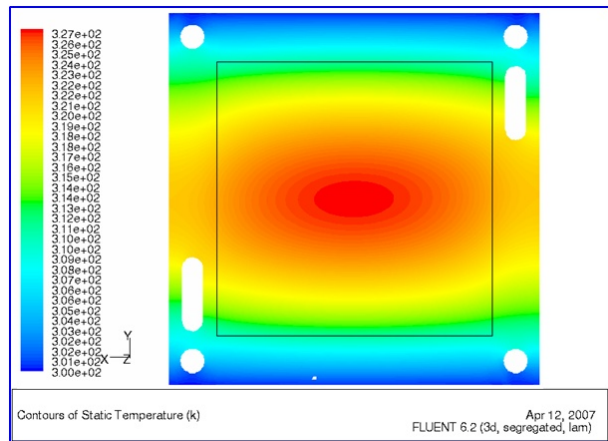
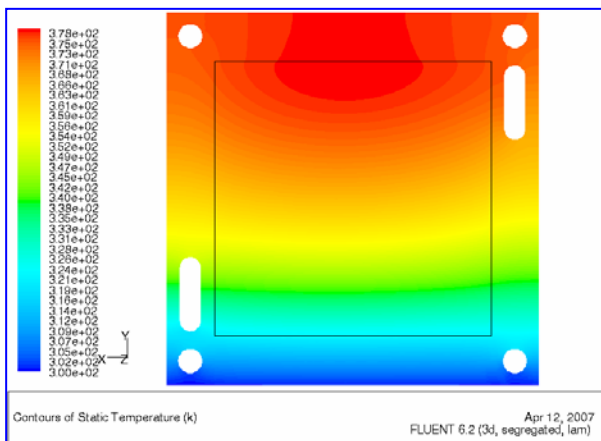
Abbildung 7: Luftgekühlte Zelle

(Kühlseite, Tein: 100 °C, Luftmenge: $0,66 \cdot 10^{-4}$ kg/s), verschiedene Geometrien

Es zeigt sich, dass durch eine geeignete Variation der Kühlkanalgeometrien bei einer Lufteintrittstemperatur von 100 °C ein ausreichend hoher Temperaturgradient bei Temperaturgradienten von weniger als 20 K im Aktivbereich aufgebaut werden kann.

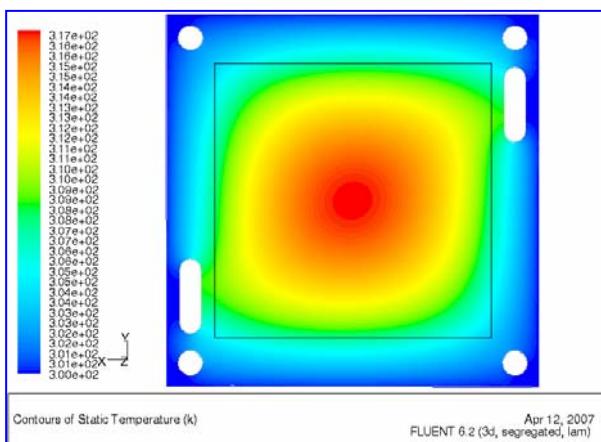
Ein grundsätzlich anderes Konzept liegt der externen Kühlung zugrunde, bei der auf die Heranführung eines gasförmigen oder flüssigen Kühlmittels in den Aktivbereich verzichtet wird. In einer Modellierung des Wärmehaushalts anhand einer Zelle mit ebenfalls 100 cm² Aktivfläche wird zunächst die Zahl der gekühlten Randflächen minimiert und die Auswirkung auf den Wärmehaushalt der Zelle ermittelt.

Den folgenden Temperaturverteilungen kann entnommen werden, dass sich die Temperaturgradienten drastisch erhöhen, falls nur eine Randfläche für Kühlzwecke zur Verfügung steht.



a)

b)



c)

Abbildung 8: Temperaturverteilung bei einer a) einseitigen, b) zweiseitigen und c) allseitigen Isothermen Ankopplung der Zellränder

Die Temperaturverteilung bei einseitiger Ankopplung der Kühlung ist nicht akzeptabel, da der Temperaturgradient über den Aktivbereich in diesem Fall bis zu 57 K beträgt. Eine Kühlung an zwei Seiten führt zu einem ausreichend kleinen Temperaturgradienten von lediglich 17 K; bei einer Kühlung über alle vier Seiten stellt sich ein solcher von 11 K ein.

3.2.3 Designerstellung für eine HT-PEMFC mit externer Kühlung

3.2.3.1 Dimensionsanforderungen an den Stack für den Einsatz einer externen Kühlung

Über die oben wiedergegebene Betrachtung der notwendigen Anzahl der gekühlten Flächen hinaus ergibt sich die grundsätzliche Frage, welche Dimensionierung einer

extern gekühlten Zelle überhaupt möglich ist, ohne unzulässig hohe T-Differenzen im Aktivbereich zu erhalten. Zu diesem Zweck wird anhand einer Modellrechnung, welche die aus den bisherigen experimentellen und modellierungsmäßigen Arbeiten hervorgehenden Randbedingungen berücksichtigt, eine Bestimmung der möglichen Stackbreite und damit auch der elektrochemisch aktiven Fläche in Abhängigkeit von den Parametern Bipolarplattendicke, -wärmeleitfähigkeit und spezifischer Leistung im Aktivbereich durchgeführt.

Beim derzeitigen Aufbau dient eine seitlich angeordnete Rippe am Rand der Bipolarplatte zur Abfuhr der in der Zelle erzeugten Wärme. Nachfolgende Skizze zeigt vereinfacht die Funktionsweise dieses Konzeptes.

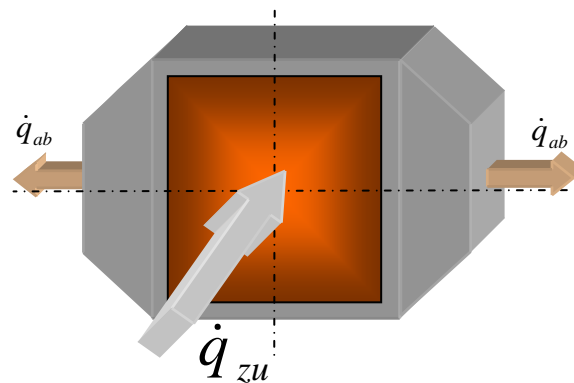


Abbildung 9: Schematischer Aufbau der Bipolarplatte mit Rippe

Die hellbraun unterlegte Fläche markiert den Ort der Wärmeentstehung. Eine der Elektrochemie entsprechende Wärmestromdichte wird den Berechnungen zugrunde gelegt und als Quellterm in die Gleichungen eingefügt. Diese Zone ist umrandet von einer „passiven“ Schicht, d.h. hier findet kein weiterer Energieeintrag statt, die Wärmeabfuhr erfolgt konduktiv entlang des sich ausbildenden Temperaturgradienten. Im Anschluss daran findet sich eine externe Rippe, welche die Aufgabe hat, sämtliche Abwärme an ein weiteres Medium (hier nicht mehr dargestellt) zu übergeben. Der nicht berippte Rand der Bipolarplatte sowie die thermisch passiven Bereiche werden adiabatisch angenommen, so dass sich Temperaturgradienten nur entlang der horizontalen Symmetrieachse ausbilden können. Das Berechnungsmodell reduziert sich damit auf einen stationären eindimensionalen Fall, der mit Hilfe eines Fourier'schen Ansatzes behandelt werden kann, um die Temperaturverteilung im Material darstellen zu können. Es gilt:

- **Zone mit Wärmeeintrag**

$$-d_{Bip} \cdot \lambda_{Bip} \cdot \frac{d^2 T}{dx^2} = \dot{q} \quad (19)$$

Mit:

d_{Bip} :

Äquivalentdicke (aufgrund von Stegen, Kanalausprägungen nicht konstant) des thermisch leitfähigen Bereiches (3mm)

λ_{Bip} :

Thermische Leitfähigkeit der Bipolarplatte (hier angesetzt: 55 W/mK /9/)

\dot{q} :

flächenbezogene Wärmestromdichte, hier als konstant angenommen (0,29 W/cm²)

- **Passive Zone**

$$-d_{Bip} \cdot h_{Bip} \cdot \lambda_{Bip} \cdot \frac{dT}{dx} = \dot{Q}(x_{akt}) \quad (20)$$

Mit:

d_{Bip} :

Äquivalentdicke (aufgrund von Stegen, Kanalausprägungen nicht konstant) des thermisch leitfähigen Bereiches (3mm)

h_{Bip} :

Höhe der Bipolarplatte

λ_{Bip} :

Thermische Leitfähigkeit der Bipolarplatte (55 W/mK)

$\dot{Q}(x_{akt})$:

Wärmestrom durch die Stirnseite der Platte am Ende der aktiven Zone, dieser bleibt konstant über die Lauflänge wegen der adiabaten Randbedingungen

- **Rippen Zone**

$$-d_{Bip} \cdot h_{Bip}(x) \cdot \lambda_{Bip} \cdot \frac{dT}{dx} = \dot{Q}(x_{akt}) \quad (21)$$

Mit:

d_{Bip} :

Äquivalentdicke des thermisch leitfähigen Bereiches (3mm)

$h_{\text{Bip}}(x)$:

Höhe der Rippe, sie ändert sich mit der Lauflänge und verändert dadurch die Wärmestromdichte im Material, hier nach folgender Formel $h(x) = 0,1 - 0,5x$ (mit x in m)

λ_{Bip} :

Thermische Leitfähigkeit der Rippe (55 W/mK)

$\dot{Q}(x_{\text{akt}})$:

Wärmestrom durch die Stirnseite der Platte am Ende der aktiven Zone, dieser bleibt konstant über die Lauflänge wegen adiabater Randbedingungen an den Längsseiten. Das prinzipielle Bild der Lösung dieses Satzes von Differentialgleichungen zeigt Abbildung 10. Der Koordinatenursprung links im Diagramm ist so gewählt, dass Übereinstimmung mit den Verhältnissen in der Schemazeichnung (Abbildung 9) besteht. Zunächst findet sich ein quadratischer Verlauf der Temperatur (rote Kurve) von der Plattenmitte bis hin zur Berandung durch die passiven Zonen. Dieser ist bedingt durch den flächenkonstanten Wärmeeintrag, wobei das Maximum im

Ursprung zu liegen kommt, induziert durch die Symmetriebedingung $\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} = 0$. Der anschließende Bereich (blaue Linie) zeichnet sich durch eine konstante Wärmestromdichte über den Plattenquerschnitt aus, hier erfolgt der Wärmetransport entlang eines linearen Gradienten.

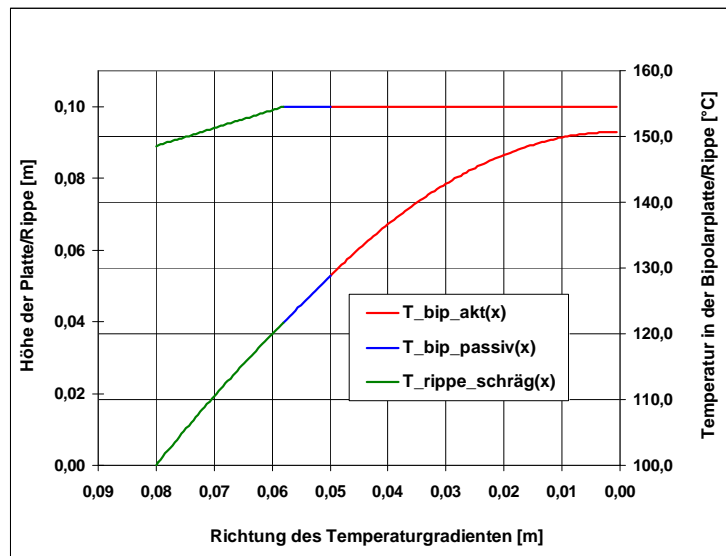


Abbildung 10: Temperaturverteilung über Bipolarplatte und Rippe

Nach Passieren der Rippe erfolgt der Austrag der Wärme in ein entsprechendes Austauschmedium bei vorgegebener Temperatur, welche für dieses und alle nachfolgenden Beispiele auf 100°C festgesetzt wird. Hierbei ist zu beachten, dass der Temperaturgradient nicht mehr linear verläuft, da aufgrund der sich verjüngenden Querschnittsfläche die Wärmestromdichte durch die einzelnen Flächenelemente größer werden muss und somit ein logarithmischer Abfall entsteht. Mit den angegebenen Geometriedaten und Stoffparametern ergibt sich für den Peak-Wert in Plattenmitte 150,7 °C. Dieses Ergebnis befindet sich in guter Übereinstimmung mit den Messwerten, wie auch Abschnitt 3.4.1 entnommen werden kann.

Zur Bewertung und Charakterisierung des bestehenden Kühlkonzeptes im Hinblick auf die Dimensionierbarkeit im Hinblick auf die Stackbreite und damit auf die mögliche Aktivfläche können Parametervariationen durchgeführt werden. Eine wichtige Fragestellung ist dabei das Verhältnis der Plattenhöhe zur Breite der aktiven Schicht. Der prinzipielle (quadratische) Temperaturverlauf in der aktiven Schicht bleibt erhalten, allerdings erhöht sich das Temperaturmaximum bei sonst gleichen Randbedingungen.

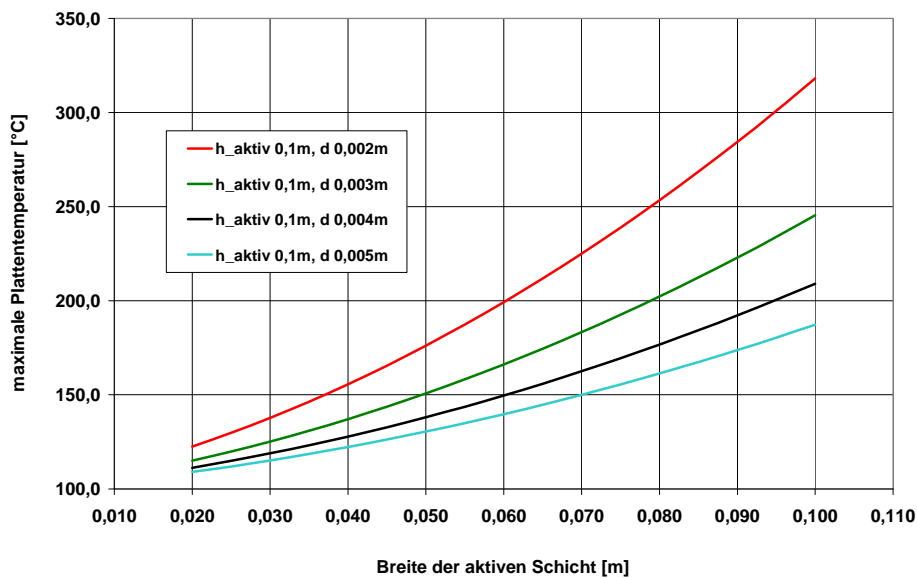


Abbildung 11: maximale Plattentemperatur vs. Breite aktive Schicht

Die maximale Plattentemperatur steigt mit zunehmender Fläche der aktiven Schicht entsprechend den in Abbildung 11 dargestellten Kurvenverläufen an. Da mit einer größeren Aktivfläche auch eine größere Wärmemenge durch die gleiche Querschnittsfläche abgeführt werden muss, ergibt sich zwangsläufig ein größerer Temperaturgradient. Hier ist allerdings vorausgesetzt, dass am Fuße der Rippe die Temperatur in allen Fällen konstant bleibt (100°C).

Eine Variation der Plattendicke kann die Spitzentemperatur wesentlich absenken, wie der Vergleich der parabolischen Kurven exemplarisch aufzeigt, eine „Verstärkung“ der Bipolarplatte auf 5mm führt gegenüber der 2mm starken Ausführung im Extremfall zu einer Absenkung von über 130K (rote Linie 5mm 318,1 °C, Linie türkis 2mm 187,2 °C).

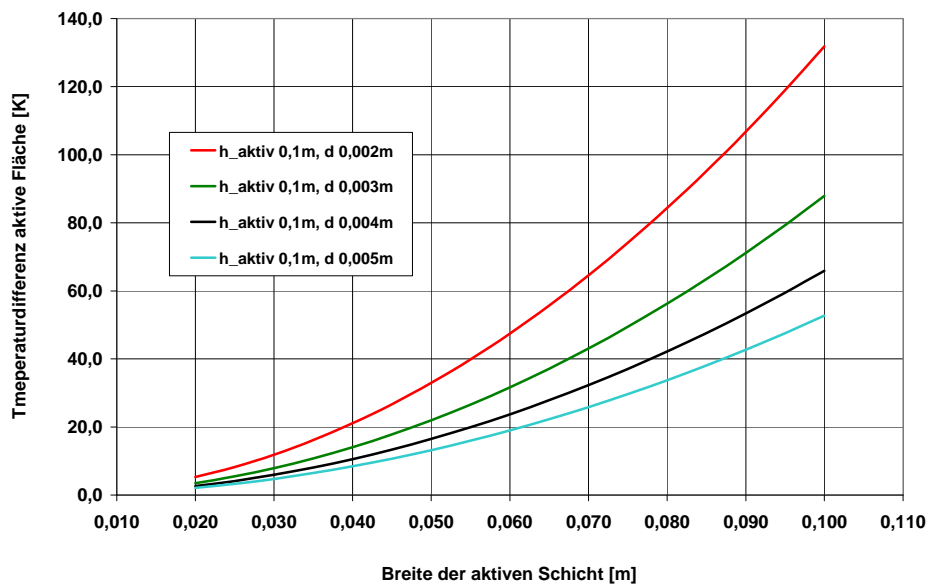


Abbildung 12: Temperaturdifferenz über aktive Fläche

Ein für den Zellbetrieb wichtiger Parameter ist die Temperaturdifferenz über der aktiven Fläche, sie ist in Abbildung 12 dargestellt. Die Kurvenschar zeigt jeweils die Differenzwerte zwischen der Plattenmitte (Koordinatenursprung) und dem Rand der aktiven Fläche. Der Variationsparameter ist die Rippen, bzw. Plattenstärke. Je dünner die Rippe und damit die für den Wärmetransport zur Verfügung stehende Querschnittsfläche, desto größer fallen die Temperaturgradienten aus. Ebenso verhält dieser sich bei breiter werdender Aktivfläche. Hier bestehen bezüglich der Randbedingungen die gleichen Zusammenhänge wie in Abbildung 11.

Stellt man Gleichung (1) um, so dass der Differentialquotient links und die restlichen Parameter rechts stehen, so ergibt sich nach zweifacher Integration unter Berücksichtigung der Randbedingungen ein parabolischer Verlauf dessen Steigung von den rechtsseitigen Parametern bestimmt wird:

$$\frac{d^2T}{dx^2} = -\frac{\dot{q}}{d_{Bip} \cdot \lambda_{Bip}} \quad (22)$$

Entsprechend ihrer Position in der Gleichung können die Einflüsse einer Variation der Parameter spezifischer Wärmeeintrag, Wärmeleitfähigkeit der Bipolarplatte und Bipolarplattendicke bestimmt werden. Es gilt für den Temperaturverlauf:

Parameter	Faktor	Auswirkung auf die Temperaturdifferenz über der aktiven Fläche
\dot{q}	$n \dot{q}$	$n \Delta T$
λ_{Bip}	$n \lambda_{\text{Bip}}$	$1/n \Delta T$
d_{Bip}	$N d_{\text{Bip}}$	$1/n \Delta T$

Tabelle 1: Auswirkung der Einflussparameter auf die Temperaturdifferenz

Damit kann das Diagramm in Abbildung 12 auch für die Auslegung von Stacks mit externer Kühlung unter veränderten Randbedingungen genutzt werden.

Im betrachteten Standardfall ist unter Inkaufnahme einer maximalen T-Differenz von 20 K im Aktivbereich damit eine Aktivflächenbreite von 10 cm möglich. Die Aktivflächenlänge kann dabei beliebig gewählt werden, so dass auch Aktivflächen von z.B. 500 cm² mittels einer extern gekühlten Zelle realisiert werden können.

Die Abschätzung stellt eine worst case Betrachtung dar, da bei praktisch realisierten Zellen i.d.R auch eine Kühlung an den Längsseiten realisierbar ist und sich somit die Wärmeabführung zumindest zum Teil auf alle 4 Seiten verteilt. Damit sind geringfügig höhere Aktivflächenbreiten möglich als sich aus der obigen Rechnung ergeben. Stackauslegungen mit einem Längen- zu Breitenverhältnis nahe 1 sind daher einzelfallbezogen durchzuführen.

Die oben dargestellte Modellierung erlaubt jedoch eine sichere Aussage über die maximal mögliche Breite der Aktivfläche und damit in Verbindung mit der durch äußere Faktoren gegebenen maximalen Aktivflächenlänge auch eine Aussage über die maximal mögliche Aktivfläche. Diese ist bei nicht sehr restriktiven Randbedingungen immer derart, dass ein Längen- zu Breitenverhältnis mit deutlicher Abweichung von 1 resultiert. Damit liefert die oben wiedergegebene Modellrechnung immer eine zuverlässige Abschätzung von Aktivflächenbreite und Aktivfläche.

In der bisherigen Betrachtung ist die Lage und Anzahl der nötigen externen Wärmeabführungen noch offen geblieben. Diese kann anhand der im Folgenden dargestellten Abhängigkeit der Temperaturerhöhung im Aktivbereich als Funktion der

Plattenquerschnittsreduktion im Außenbereich (= Kontaktquerschnitt zum Kühlmedium) ermittelt werden. Betrachtet wird hierbei die Verhältnisse der Wärmestromdichten am Plattenrand und dem Rippenfuß. Zunächst ermittelt man eine fiktive Grenztemperatur, die sich einstellen würde, wenn sich der Plattenquerschnitt zum Wärmeträgermedium nicht verändert, was den idealen Grenzfall darstellt. Bei einer Reduktion des Querschnittes zum Rippenende hin, erhöht sich die Wärmestromdichte, womit ein ebenfalls erhöhter Temperaturgradient gekoppelt ist. Nachfolgende Abbildung 13 verdeutlicht die Zusammenhänge:

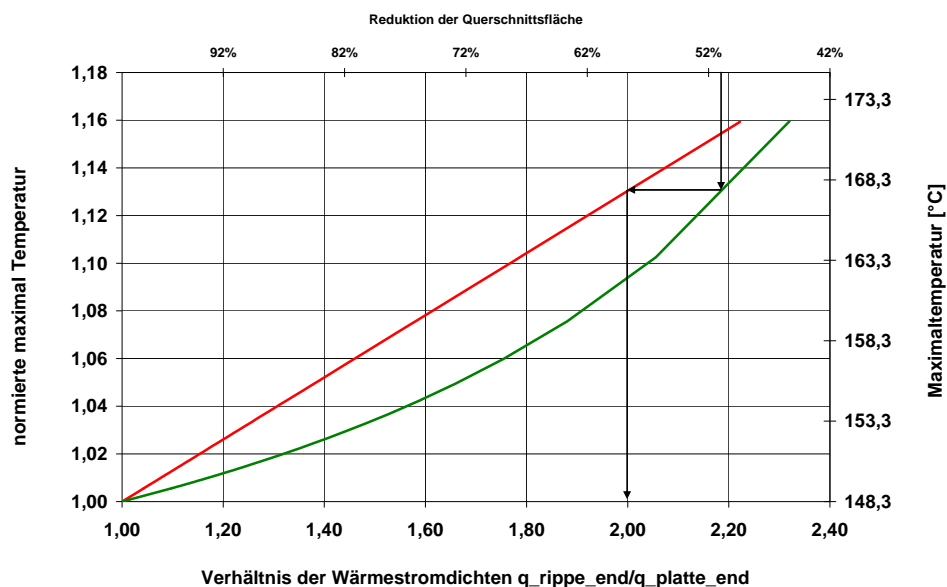


Abbildung 13: Abhängigkeit der maximalen Temperatur vom Verhältnis der Wärmestromdichten

Für dieses Beispiel werden die gleichen Randbedingungen wie in den vorangegangenen Berechnungen gesetzt. Bei einer Temperatur von 100°C am Fuß der Rippe ergibt sich für das thermisch beste Design eine untere Grenztemperatur von 148.3°C, sie kann in diesem Fall nicht ohne generelle Änderungen unterschritten werden. Die normierte Gerade (rote Linie, linke y-Achse) gibt an, um welchen Betrag sich die Maximaltemperatur in Abhängigkeit vom Verhältnis der Wärmestromdichten erhöht. Eine Verdoppelung bewirkt (in diesem Fall) eine Temperaturerhöhung um den Faktor ca. 1.13, also 13%, die anhand der grün dargestellten Gerade und der rechten y-Achse direkt abgelesen (167.6°C) werden kann. Auf diese Weise wird eine Abschätzung möglich, welche Querschnittsverjüngung man dem System thermisch

„zumuten“ kann. Diese ist für alle Verhältnisse der Wärmestromdichten zusätzlich an der oberen x-Achse abzulesen über den Weg der eingezeichneten Pfeile.

Wird der Rippenquerschnitt in Richtung des Wärmestromes nicht verändert, so ergibt sich aus dem angenommenen Modell eine Invarianz der maximalen Plattentemperatur in Bezug auf die Plattenhöhe. Da sich sowohl die Querschnitts- als auch Wärmeeintragsfläche proportional vergrößern, kann die Wärmestromdichte und damit auch der Temperaturgradient auf diese Weise nicht verändert werden.

Mit Hilfe dieser Berechnungen können erste Abschätzungen gemacht werden, welche Systemdesignvarianten sich in Bezug auf das thermische Handling und damit die zu erwartenden Temperaturen/-Gradienten in der Zelle als vorteilhaft erweisen und an welcher Stelle mit Limitierungen, oder nicht tragbaren Betriebsbedingungen zu rechnen ist.

3.2.3.2 Designerstellung für eine 100 cm²-HT-PEMFC mit externer Kühlung

Aus den im Abschnitt 3.6.2 näher beschriebenen Überlegungen ist eine räumliche Trennung von Aktivbereich und Kühlung für HT-PEMFC vielversprechend. Aus diesem Grund wurde eine detaillierte Modellierung äußerer Kühl-Ankopplungen durchgeführt. Die äußere Kühl-Ankopplung kann sowohl für die Kühlung mit Luft als auch für die Kühlung mit flüssigen Medien eingesetzt werden. Wie bereits in /1/, /2/ gezeigt wurde, kann bei den gegebenen Stackgeometrien eine Kühlung im Außenbereich von zwei Seiten bereits ausreichend sein, um einen ausreichend niedrigen T-Gradienten im Aktivbereich zu erhalten. In den folgenden Abbildungen ist beispielhaft die Modellierung einer thermischen Ankopplung über äußere Kühlrohre an die Bipolarplatte wiedergegeben. Es zeigt sich, dass die Materialauswahl und Dimensionierung der Rohre einen empfindlichen Einfluss auf die resultierende Temperaturverteilung und damit auf die Einsetzbarkeit des betrachteten Kühlkonzepts hat.

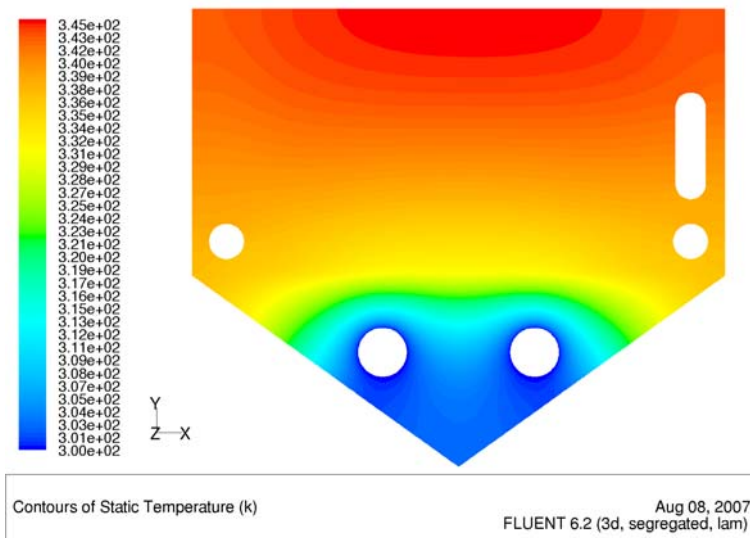


Abbildung 14: Temperaturverteilung für eine Bipolarplatte (Symmetrieachse in x-Richtung) mit 100 cm² Aktivfläche (PWärme = 0,24 W/cm²) bei isothermer Fixierung der Kontaktflächen (T = 300 K)

Wie Abbildung 14 entnommen werden kann, beträgt der T-Gradient zwischen der mit 300 K angesetzten Temperatur des Kühlrohres und der heißesten Stelle der Bipolarplatte 45 K, wobei auf den Aktivbereich ca. 14 K entfallen. Bei der technischen Ausführung eines solchen Zellstapels ist zu beachten, dass über die Kühlung keine elektrische Anbindung der Bipolarplatten untereinander entstehen darf (Kurzschluss). Die bei einer Anbindung über einen Luftspalt von 1 mm entstehende T-Verteilung ist in Abbildung 15 wiedergegeben.

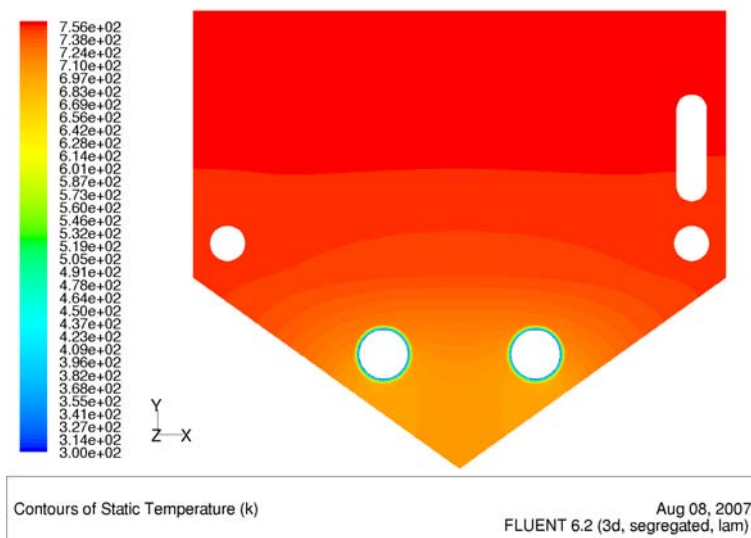


Abbildung 15: Temperaturverteilung für eine Bipolarplatte (Symmetrieachse in x-Richtung) mit 100 cm² Aktivfläche (PWärme = 0,24 W/cm²) bei thermischer Ankopplung von je zwei Kühlrohren (T = 300 K) über einen 1 mm breiten Luftspalt

Hierbei beträgt der T-Gradient zwischen der mit 300 K angesetzten Temperatur des Kühlrohres und der heißesten Stelle der Bipolarplatte mehr als 450 K, was inakzeptabel für die Kühlfunktion ist. Auch bei einer direkten Ankopplung über ein PTFE-beschichtetes Kupferrohr (0,1 mm Wandstärke) ist die thermische Anbindung unzureichend, wie Abbildung 16 entnommen werden kann.

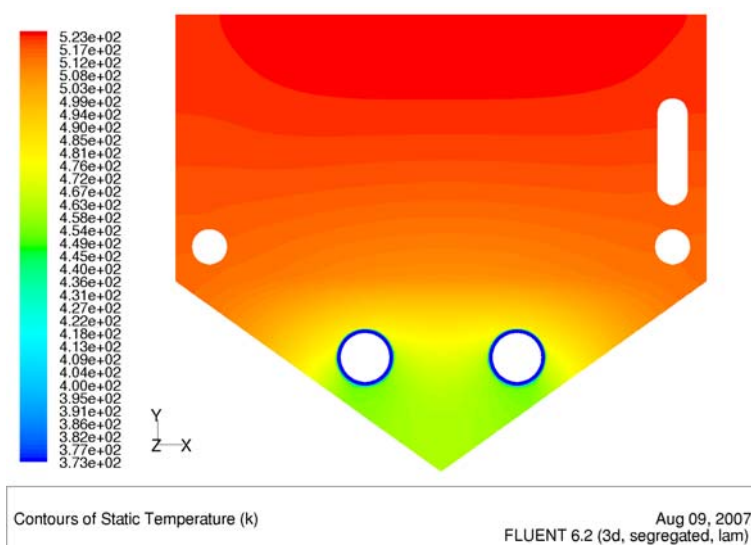


Abbildung 16: Temperaturverteilung für eine Bipolarplatte (Symmetrieachse in x-Richtung) mit 100 cm² Aktivfläche (PWärme = 0,24 W/cm²) bei thermischer Ankopplung von je zwei Cu-Kühlrohren (T = 373 K) über einen 0,1 mm dicken PTFE-Schlauch

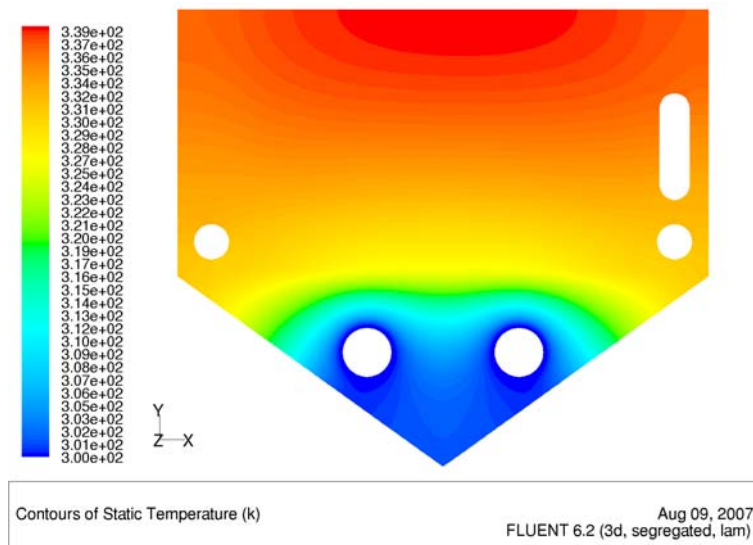
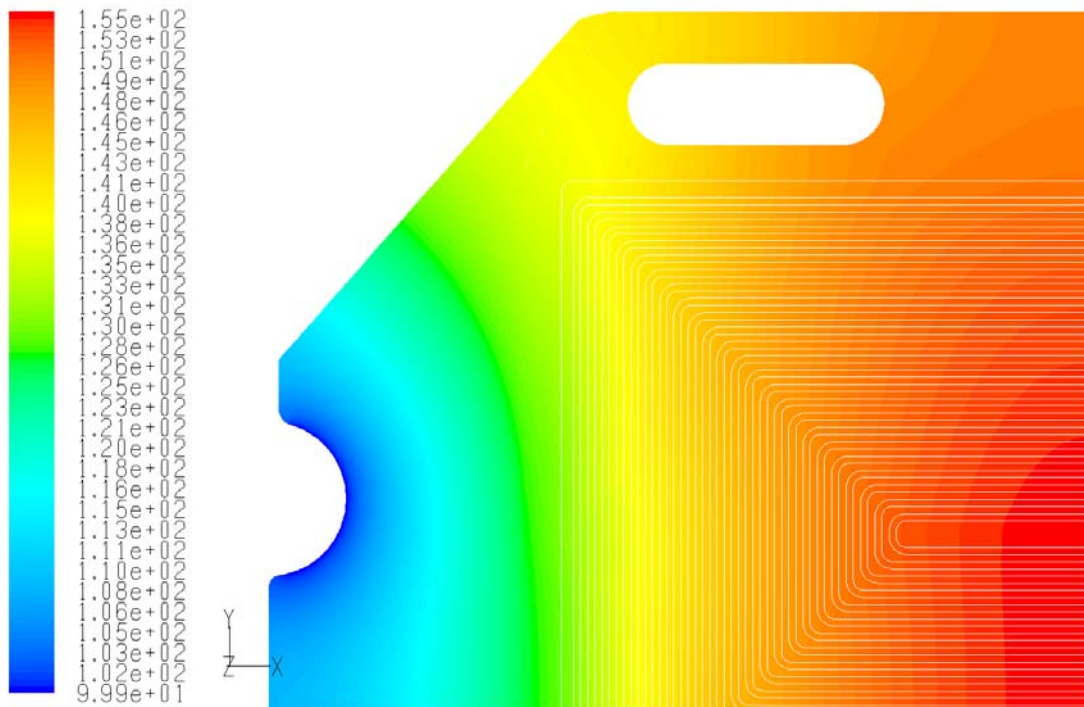


Abbildung 17: Temperaturverteilung für eine Bipolarplatte (Symmetrieachse in x-Richtung) mit 100 cm² Aktivfläche (PWärme = 0,24 W/cm²) bei thermischer Ankopplung von je zwei Cu-Kühlrohren (T = 300 K) ohne PTFE-Schlauch

Es zeigt sich ein gegenüber der isothermen Randbedingung (Abbildung 14) noch weiter erniedrigter T-Gradient, welcher über die in (Abbildung 17) angesetzte Dimensionierung der Cu-Rohre erklärbar ist: Die Cu-Rohre weisen einen identischen Innendurchmesser wie die Kühllöcher in Abbildung 14 auf. Damit ist die wirksame Kontaktfläche der Bipolarplatte im Modell (Abbildung 17) gegenüber (Abbildung 14) erhöht, was den weiter verringerten T-Gradient bei Einfügen eines Cu-Rohres erklärt. Der Einsatz eines Cu-Rohres für die Kühlung ist attraktiv hinsichtlich der Wärmeleitfähigkeit, führt jedoch auf ungelöste Fragen hinsichtlich des gleichzeitigen Ausschlusses von Kurzschlüssen durch einen elektrisch leitfähigen Kontakt zu den Bipolarplatten. Aus diesem Grund wurde das in den bisherigen Modellrechnungen angesetzte Cu-Rohr durch ein eloxiertes Al-Rohr ersetzt. Dieses verbindet die Eigenschaften einer hohen Wärmeleitfähigkeit mit einem gleichzeitig isolierenden elektrischen Verhalten.

Basierend auf diesem Konzept wurde ein detailliertes Stackdesign erstellt und dieses ebenfalls hinsichtlich des zu erwartenden thermischen Verhaltens modelliert.

Abbildung 18 zeigt die Ergebnisse der entsprechenden Modellrechnung. Aus Symmetriegründen wurde die Modellierung hierbei für ein Plattenviertel durchgeführt.



Contours of static_temperature_c

FLUENT 6.3 (3d, dp, pbns, lam)

Abbildung 18: Temperaturverteilung für eine Bipolarplatte (Symmetrieachsen in x—y-Richtung) mit 100 cm² Aktivfläche (PWärme = 0,28 W/cm²) bei thermischer Ankopplung (T=100°C)

Es zeigt sich, dass im Bereich von mindestens 95 % der aktiven Fläche ein Temperaturgradient von weniger als 15 K zu erwarten ist. Unter Einschluss von Randbereichen wird ausgehend von den Modellierungsergebnissen ein Wert von maximal 18 K erwartet.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde ein 10-zelliger Versuchsstack hergestellt und getestet. Die diesbezüglichen Ergebnisse können Absatz 3.4.1 entnommen werden.

3.3 AP 1300 Diagnostische Ausnutzung der Modellierung

3.3.1 CO-Diagnose mit Hilfe eines Parametermodells

Das für die online-Stackdiagnose vorgesehene Modell basiert auf dem Konzept des Luenberger Streckenbobachters. Dieser Ansatz würde gewählt, da dieser es ermöglicht, ein vorhandenes UI-Kennlinien-Parametermodell (s. Abschnitt 3.1.2) zu nutzen. Das Modell wird derzeit in eine Simulationsumgebung Matlab / Simulink implementiert, da hier die Möglichkeit besteht, das erstellte Modell in eine unter LabView entwickelte Steuerung/Reglung zu importieren. Das Modell wird dabei zunächst anhand von vorhandenen Testläufen validiert.

In Abbildung 19 ist zunächst der rein simulative Test der prinzipiellen Machbarkeit dargestellt.

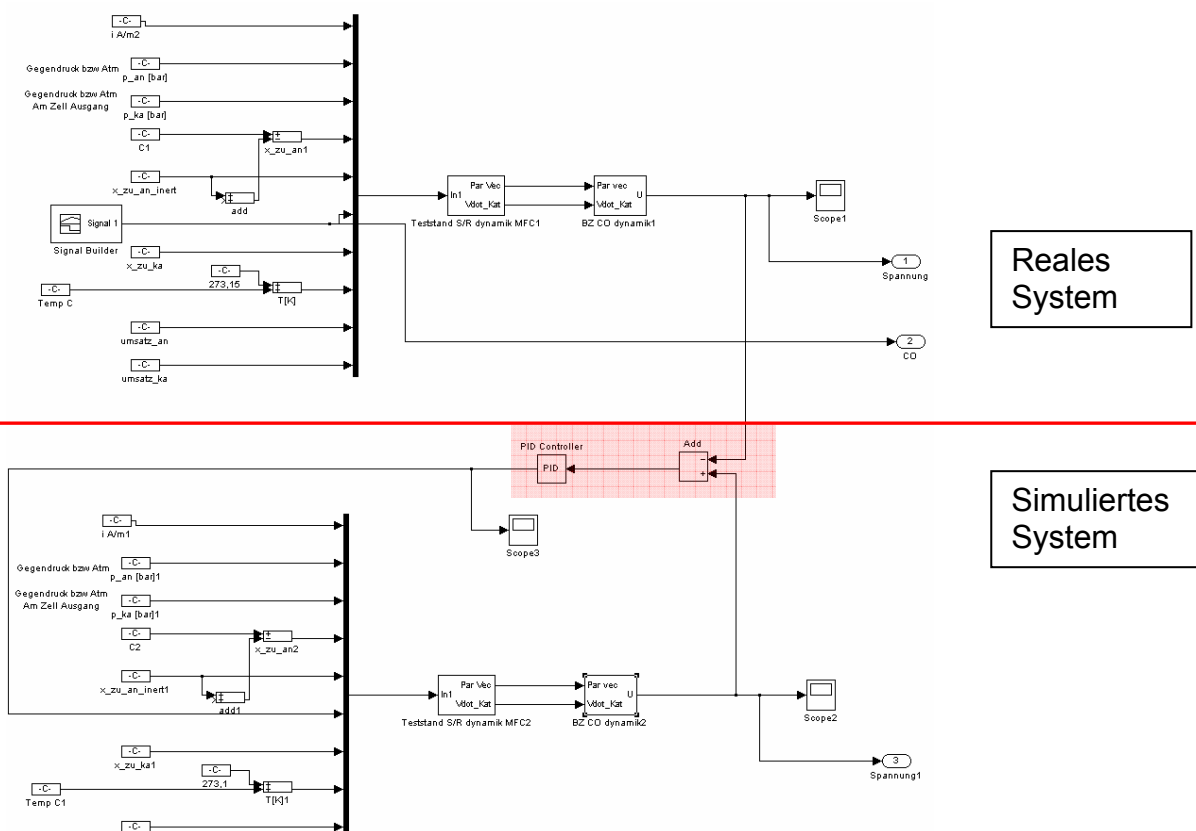


Abbildung 19: Prinzipschaltbild des unter LabView implementierten Modells

Der obere Teil stellt das reale System dar; der untere Teil das simulierte System. Mit Hilfe eines PID Reglers (rot) soll der CO-Gehalt des simulierten Systems bestimmt werden. Als Eingangsgröße für den Regler wird die Zellspannung verwendet.

Voraussetzung für dieses Modell ist die Kenntnis über den

- Zellstrom
- Zellspannung
- Zelltemperatur
- Anoden-Druck
- Kathoden-Druck
- Inert Anteil im Anodengas
- Umsatz Anode
- Umsatz Kathode.

Innerhalb einer Teststandumgebung sind die o.g. Größen erfassbar. Die ersten Tests zeigen eine prinzipielle Machbarkeit. Das hier verwendete Parametermodell basiert auf den Referenzkennlinien und wurde noch nicht vollständig an die Messwerte des 6-Zell-Stacks angepasst.

In Abbildung 20 ist der vorgegebene CO-Sprung dargestellt; in Abbildung 21 der durch das Modell bestimmte CO Gehalt. Die Genauigkeit / Geschwindigkeit der CO-„Rekonstruktion“ hängt von der Einstellung des PID – Reglers, der Genauigkeit der Randparameter (Umsatz, Temperatur usw.) und von dem verwendeten UI-Kennlinienmodell ab.

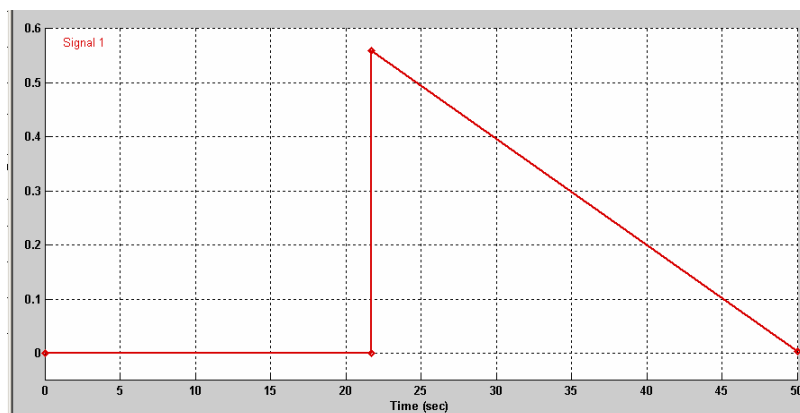


Abbildung 20: Vorgegebener CO-Sprung [CO-Gehalte in %]

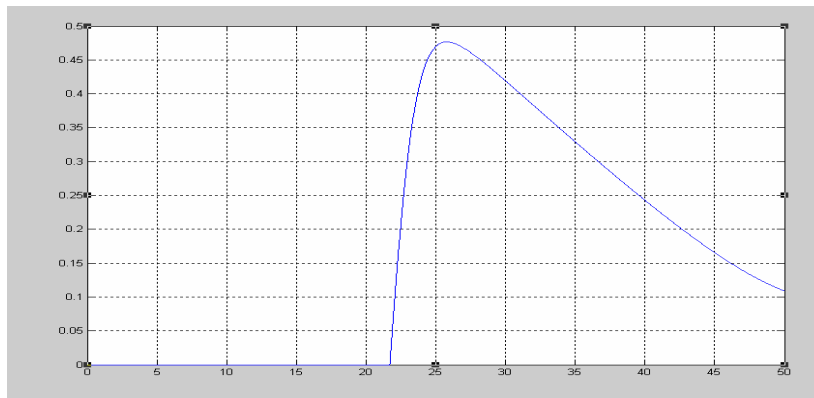


Abbildung 21: Durch das Modell rekonstruierter CO-Sprung [CO-Gehalte in %]

Damit ist die prinzipielle Einsetzbarkeit der CO-Diagnose mittels des im Rahmen dieses Projekts entwickelten Parametermodells gezeigt.

3.4 AP 1400 Modellvalidierung

3.4.1 Modellierung des Zell-Wärmehaushalts

Der in Abbildung 47 wiedergegebene Versuchsstack enthält eine Sonder-Bipolarplatte, welche mit unterschiedlich langen Bohrungen zur Bestimmung der lokalen Temperatur mittels Thermoelementen ausgerüstet ist. In Abbildung 22 ist eine Zeichnung wiedergegeben, welche sowohl die Modellierungsergebnisse als auch die Positionierung der Thermoelemente wiedergibt.

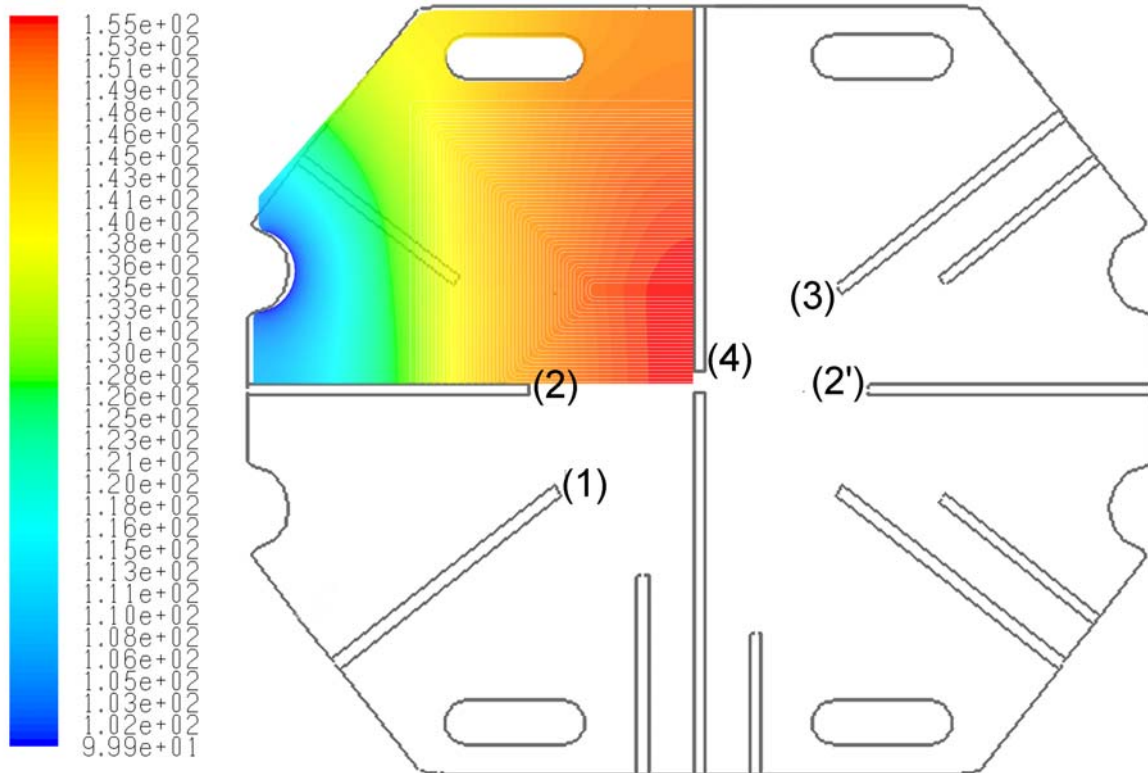


Abbildung 22: Temperaturverteilung (Modellierung) für Zelle mit Außenkühlung (Rohrtemperatur $T_{\text{tube}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, Leistungsdichte im Aktivbereich = $0,28 \text{ W/cm}^2$) mit Sensorpositionen

Ein Zeitgang der sich im Betrieb unter Lastwechsel einstellenden Temperaturverteilung ist in Abbildung 23 wiedergegeben.

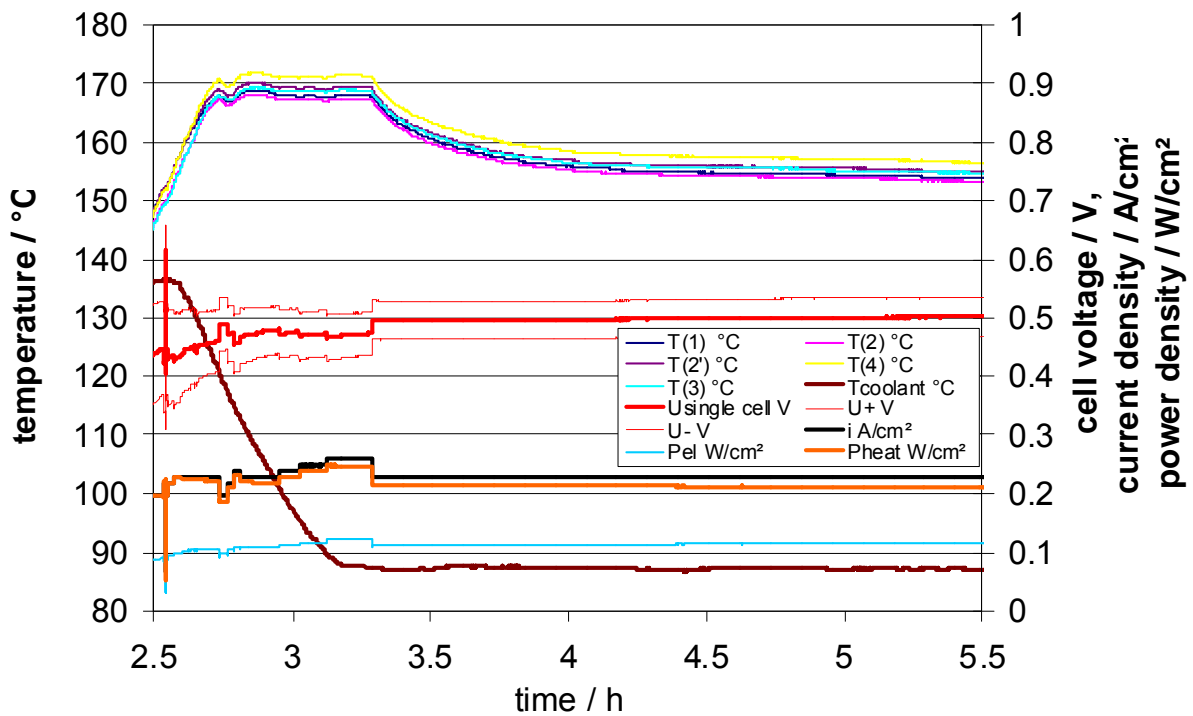


Abbildung 23: Zeitgang der mittels der Sonder-Bipolarplatte gemessenen T-Verteilung im 10-zelligen HT-PEMFC-Versuchsstack mit externer Kühlung (100 cm² Aktivfläche, PWärme = 0,28 W/cm²)

Die entsprechenden stationären Temperaturwerte können Abbildung 24 entnommen werden.

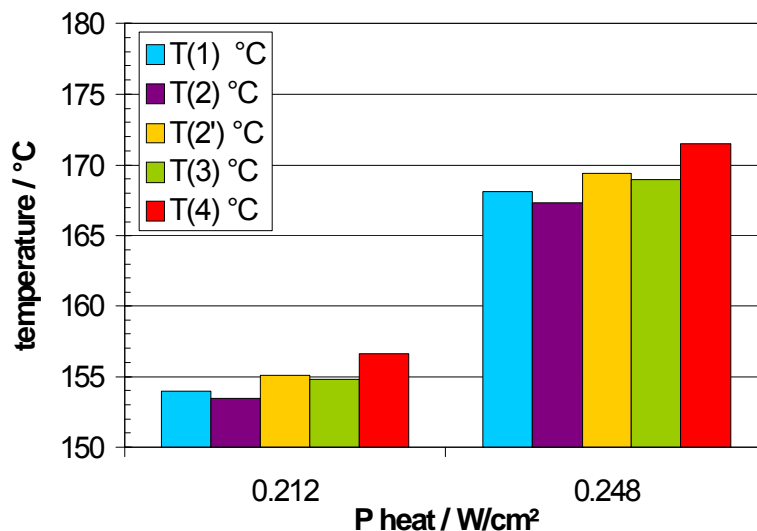


Abbildung 24: Temperaturverteilung (experimentell) mit Außenkühlung (Rohrtemperatur 88 °C, 4 Rohre)

Die Modellierungsergebnisse (Abbildung 22) lassen eine T-Abweichung von 10 K zwischen T(2) und T(4) bei einer Leistung von $0,28 \text{ W/cm}^2$ erwarten. Die maximale Temperaturabweichung im Aktivbereich wird mit 21 K erwartet. Für mehr als 90 % der aktiven Fläche wird ein Wert von weniger als 15 K erwartet.

Dem gegenüber zeigen die experimentell ermittelten Ergebnisse, wie sie Abbildung 24 entnommen werden können, eine noch geringere Abweichung als durch die Modellierung ermittelt. Die Zelltests ergaben bei einer spezifischen Wärmeleistung von $0,248 \text{ W/cm}^2$ eine Temperaturabweichung von lediglich 4 K zwischen T(2) und T(4). Damit wird unter der Annahme einer linearen Abhängigkeit von Wärmestrom und Temperaturdifferenz eine Abweichung von 5 K bei einem Wärmestrom von $0,28 \text{ W/cm}^2$ erwartet. Unter Annahme dieser Temperaturabweichung zwischen T(2) und T(4) ergibt sich damit über die gesamte aktive Fläche eine T-Abweichung von 10 K. Damit ergibt sich auch bei einer spezifischen Wärmeleistung von $0,4 \text{ W/cm}^2$ eine zu erwartende T-Differenz von weniger als 15 K, was noch im zulässigen Betriebsbereich liegt.

Die beobachteten Abweichungen zwischen dem gemessenen und den modellierten T-Verteilungen lassen sich zumindest zum Teil mit der Vernachlässigung der Gasströme sowie mit der Vernachlässigung der Strahlungsverluste an den Zellwänden erklären.

Zusammenfassend betrachtet konnte mit diesen Ergebnissen das externe Kühlkonzept für reformatverstromende HT-PEMFC-Stacks verifiziert werden.

Der Temperaturgradient zwischen Kühlbereich und aktiver Fläche ist eine Funktion der von der Zelle abzuführenden Wärmemenge. Diese Abhängigkeit zeigt sich in dem experimentell beobachteten Anstieg des Temperaturniveaus von 15 K bei einer Leistungserhöhung von $0,212$ auf $0,248 \text{ W/cm}^2$. Daher muss für hohe Lastwechsel entweder die Kühlmitteltemperatur angepasst oder die thermische Ankopplung des Stacks an den Kühlkreislauf geändert werden, wenn die Temperatur im Aktivbereich konstant gehalten werden soll.

3.4.2 Modellierung des Anfahrvorgangs

Die in Abschnitt 3.1.2.2 entwickelte Modellierung des Stackwärmehaushalts wurde an einem 24-zelligen HT-PEMFC-Stack experimentell erprobt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 25 wiedergegeben.

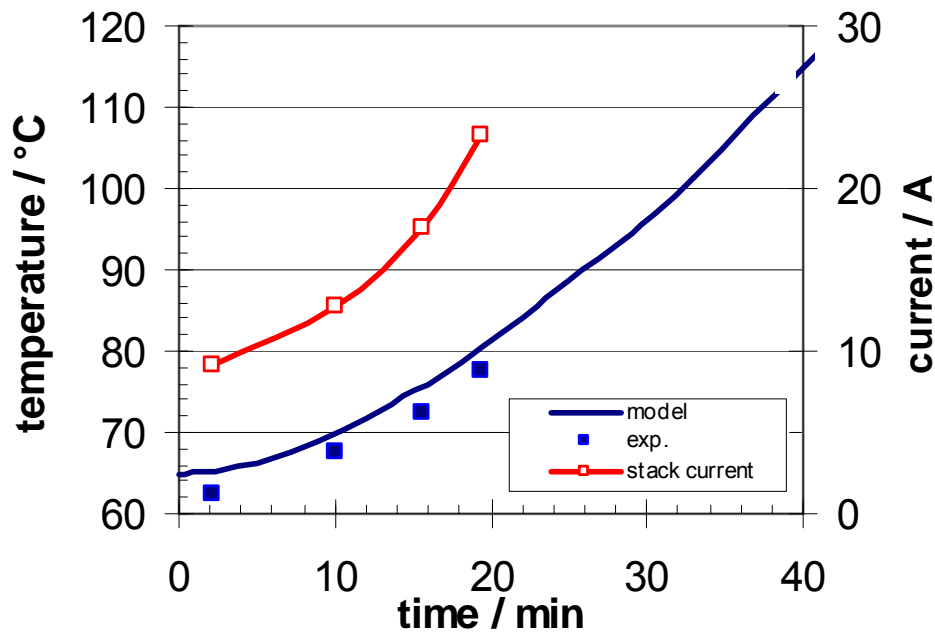


Abbildung 25: Temperatur-Zeit- und Strom-Zeitdiagramm während des Aufheizvorgangs (selbstheizender Betrieb, Model and exp. Daten (H_2 /Luft, 85-87 % H_3PO_4))

Es zeigt sich, dass eine gute Übereinstimmung zwischen den modellierten Daten und dem experimentell ermittelten Temperaturverlauf besteht.

Weiterhin hat sich gezeigt, dass bei Nutzung CO-haltiger Gase ein Anfahren unterhalb von 80 °C nicht mit praktisch handhabbaren Startzeiten möglich ist. Der Grund liegt in den niedrigen Stromdichten unterhalb dieser Temperatur unter Anwesenheit von CO in Verbindung mit den sehr hohen Stoichiometrieanforderungen zur Vermeidung unzulässiger H_3PO_4 -Verdünnung in diesem T-Bereich. Der entsprechende Temperatur-Zeitverlauf bei Einstellung einer Zellspannung von 300 mV ist in Abbildung 26 wiedergegeben. Andererseits konnte gezeigt werden, dass ein Anfahren der HT-PEMFC mit CO-freien Gasen mit Temperaturen bis herab zu 60 °C ohne wesentliche Zellschädigung möglich ist (Abbildung 25).

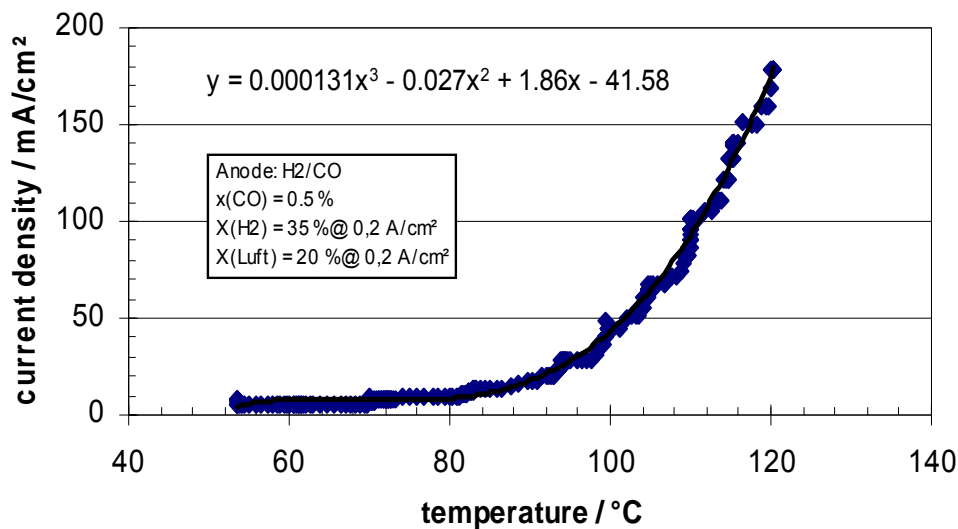


Abbildung 26: Stromdichte in Abhängigkeit von der Temperatur beim Anfahren der HT-PEMFC (300 mV Zellspannung, H₂ mit 0,5 % CO)

Aufgrund des bei Temperaturen unter 100 °C relativ langsam erfolgenden Temperaturabstiegs sowie der kurzen Gleichgewichtseinstellzeit kann die in Abbildung 26 wiedergegebene Stromdichte-Temperaturabhängigkeit als quasistationär angesehen werden.

3.4.3 Modellierung des Stack-Wärmehaushalts

Aus modellmäßigen Betrachtungen wurde für den Stack nur eine sehr geringe T-Abweichung in z-Richtung ermittelt, d.h. über den Stack wird nicht mit wesentlichen T-Änderungen gerechnet. Der Grund hierfür liegt in dem praktisch verschwindenden T-Gradienten entlang der externen Kühlmittelrohre, so dass lediglich Abstrahlverluste und Wärmeleitungsverluste über die Medienanschlüsse hinzukommen sollten. Weiterhin sind geringe Abweichungen über die Medienströme im Stack zu erwarten.

3.4.3.1 Messungen am 10-Zell-Stack

Zur Prüfung dieser Ergebnisse wurde die Temperaturverteilung entlang der z-Achse mittels IR-Thermografie untersucht. Temperaturverteilungen sind in Abbildung 27 (Aufheizphase) und Abbildung 28 (Betriebsphase) wiedergegeben.

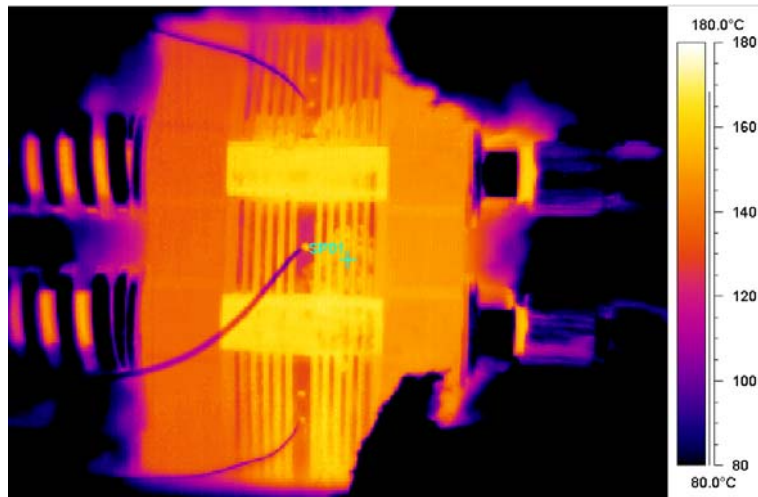


Abbildung 27: Temperaturverteilung (IR-Bild) während der Aufheizphase (TKW = 155 °C)

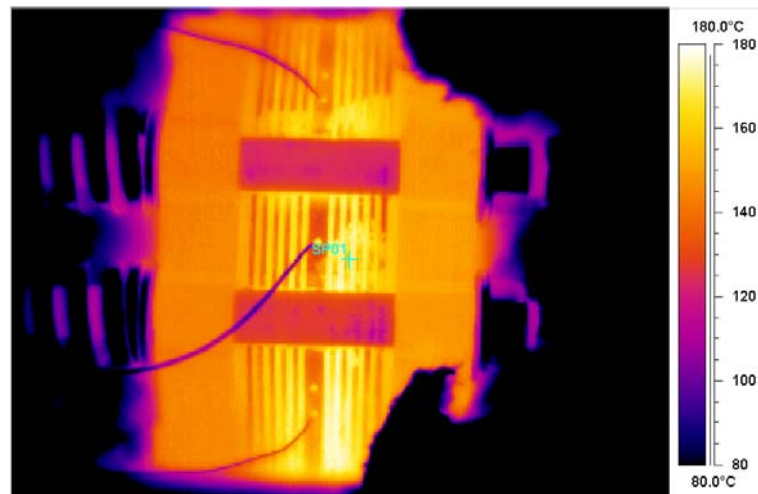


Abbildung 28: Temperaturverteilung (IR-Bild) während der Betriebsphase (TKW = 88 °C)

Auch in der z-Richtung konnten nur geringe Temperaturabweichungen im Bereich von 5 K beobachtet werden. Diese Abweichungen sind vermutlich auf die nur teilweise vorhandene Stackisolation während des Versuchs zurückzuführen. Es ist daher zu erwarten, dass ein Hochskalieren der Zellzahl entsprechend einer Verlängerung der z-Achse im Hinblick auf die Temperaturverteilung problemlos durchgeführt werden kann.

3.4.3.2 Messungen am 24-Zell-Stack

Demgegenüber sind bei den Thermografie-Messungen am 24-Zeller deutlichere T-Abweichungen in z-Richtung zu erkennen. Die entsprechenden Temperaturverteilungen sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben.

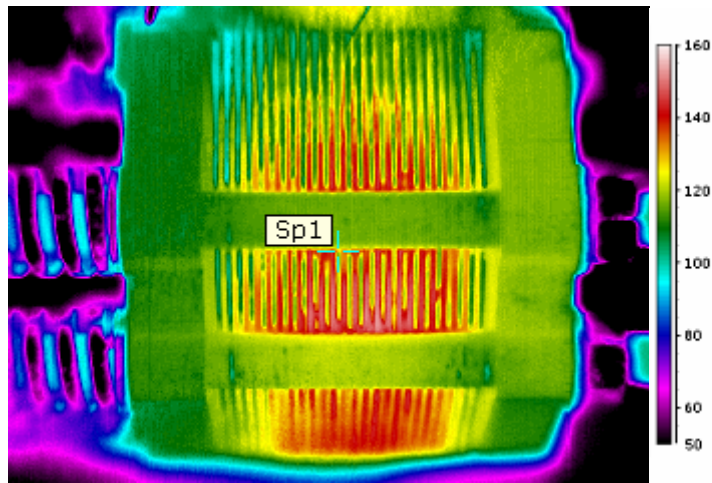


Abbildung 29: Temperaturverteilung (IR-Bild) am Beginn der Betriebsphase (TKW = 115 °C)

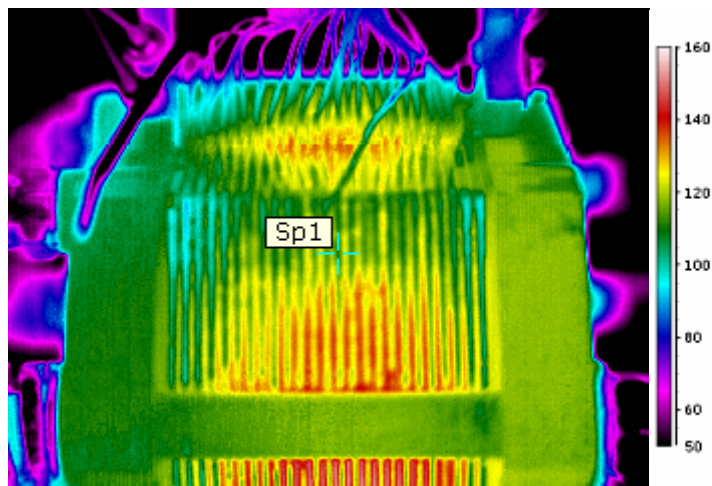


Abbildung 30: Temperaturverteilung (IR-Bild, Ausschnitt) am Beginn der Betriebsphase (TKW = 115 °C)

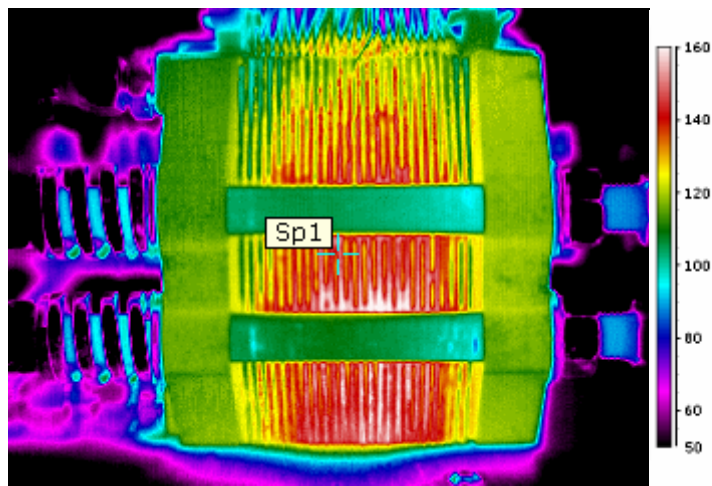


Abbildung 31: Temperaturverteilung (IR-Bild) am während der Betriebsphase (TKW = 95 °C)

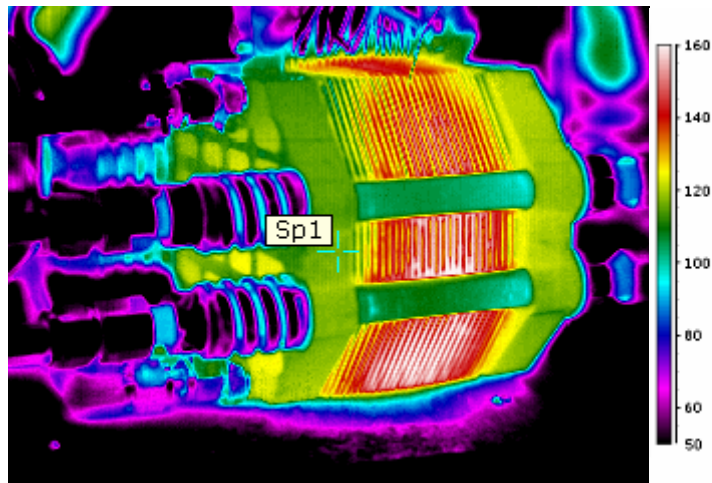


Abbildung 32: Temperaturverteilung (IR-Bild) am während der Betriebsphase
(schräg von oben, TKW = 95 °C)

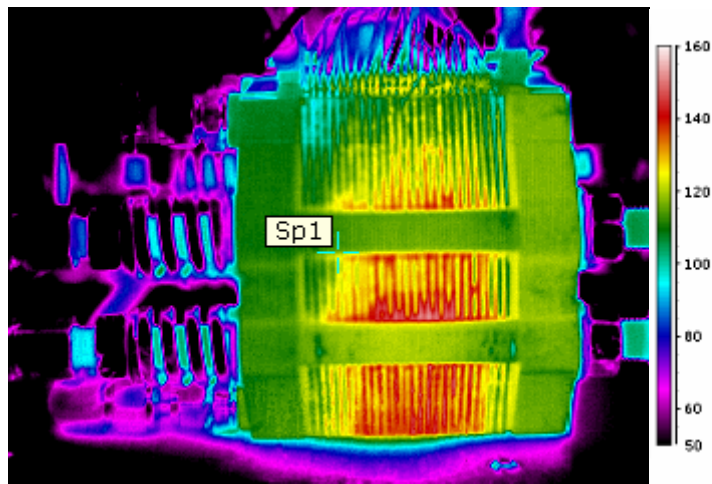
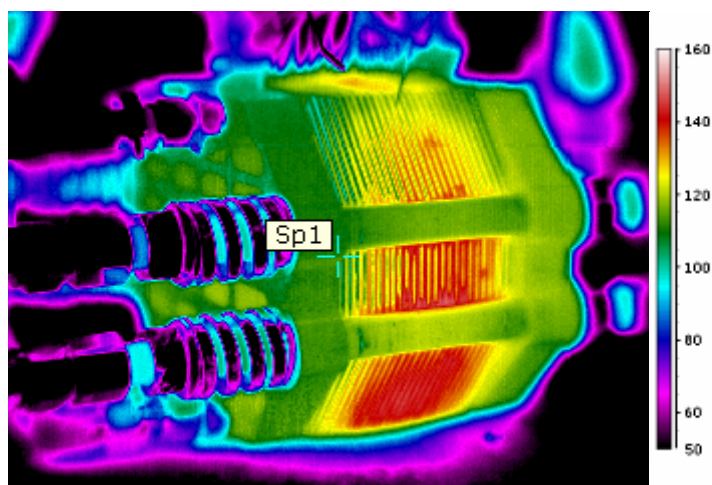
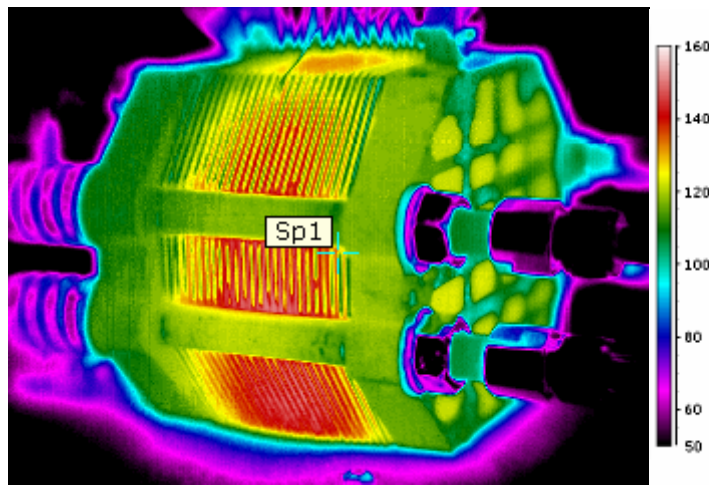


Abbildung 33: Temperaturverteilung (IR-Bild) am während der Betriebsphase
(Teillast, TKW = 110 °C)



**Abbildung 34: Temperaturverteilung (IR-Bild) am während der Betriebsphase
(Teillast, schräg, TKW = 110 °C)**



**Abbildung 35: Temperaturverteilung (IR-Bild) am während der Betriebsphase
(Teillast, schräg, TKW = 110 °C)**

Bei der Interpretation der Bilder sollte beachtet werden, dass die Temperaturwerte nur eingeschränkt genau sind, da sowohl der Abstrahlwinkel als auch Oberflächenbeschaffenheit und Oberflächenwerkstoff das Abstrahlspektrum und somit die gemessene Temperatur beeinflussen. Dennoch können aus diesen Bildern wesentliche Erkenntnisse abgeleitet werden:

- Die ersten 4 Randzellen weisen eine erhebliche (bis zu 40 °C), die jeweils nächsten 4 Zellen noch eine deutliche Temperaturabsenkung (bis zu 20°C) bezogen auf den als Referenz gesetzten Mittenbereich auf.
- Ohne zusätzliche Isolierung weisen die Endplatten Temperaturen von 100 bis über 120 °C auf.
- Es kann sich ein wahrnehmbarer zusätzlicher Gradient durch Aufstellung auf einer isolierenden Kunststoffplatte herausbilden.

Damit zeigen die Ergebnisse eindeutig, dass bei dem betrachteten Stackdesign eine isolierende Aufstellung zu einer deutlich gleichmäßigeren T-Verteilung führt wie eine frei abstrahlende Aufstellung. Unter Inkaufnahme lokal erniedrigter Temperaturen ist allerdings von einer nur wenig beeinträchtigten Leistungsfähigkeit des Stacks unter H₂-Luftbetrieb auszugehen. Insbesondere bei Betrieb mit CO-haltigem Reformat ist jedoch von einer erheblichen Leistungssteigerung durch eine Isolierung und eine daraus resultierende gleichmäßige Temperaturverteilung auszugehen.

Zusammenfassung zur Modellierung des Wärmehaushalts

Die vergleichende Betrachtung der Modellierungs- und Meßergebnisse hinsichtlich der Temperaturverteilung im Zelldesign mit externer Kühlung zeigte, dass die sich einstellenden Temperatur-Gradienten zwischen den Kühl- und Aktivbereichen hoch genug sind, um Kühlmedien mit einer Eingangstemperatur von 100 °C oder weniger einsetzen zu können. Bei einer Variation des Kopplungsgrades zwischen Stack und Kühlmedium kann ein breiter Leistungsbereich bei vergleichbarem Temperaturniveau im Aktivbereich gefahren werden. Es wird erwartet, dass bei moderaten Temperaturänderungen im Aktivbereich Leistungsdichten von bis zu 0,4 W/cm² mit dem entwickelten Kühlkonzept realisiert werden können.

3.4.4 Modellierung des Wasserhaushalts bei An- und Abfahrzuständen

In diesem Abschnitt sind die Ergebnisse zu der Frage der fahrbaren Gasumsätze sowie zum Feuchtehaushalt in den Zellen zusammengefasst.

Von besonderer Bedeutung sind diese Punkte bei allen auftretenden An- und Abfahrzuständen, da der in der HT-PEMFC verwendete Elektrolyt (Phosphorsäure) bei niedrigen Temperaturen stark hygroskopisch ist und daher unter diesen Bedingungen zu Verdünnung neigt. Diese Verdünnung führt zur Volumenvergrößerung, gefolgt von einer Wanderung von verdünnter Phosphorsäure in den Flowfeldbereich mit nachfolgender Austragung des Elektrolyten.

Im Wiederholungsfall ist mit einer erheblichen Verschlechterung der Zellspannung bis hin zu nicht mehr gegebener Betriebsfähigkeit der HT-PEMFC zu rechnen.

Hochtemperatur-Brennstoffzellen weisen bei Betriebstemperatur ein sehr einfaches Wassermanagement auf und können im Temperaturbereich von 140 bis 180 °C mit Gasen im Taupunktbereich von unter 10 °C bis zu 80 °C betrieben werden, ohne dass relevante Leistungsänderungen auftreten. Die in diesem Temperaturbereich auftretende Degradation ist gering und wird beispielsweise durch Kohlenstoffkorrosion bestimmt. Diese Abhängigkeiten wurden detailliert in /10/ für HT-PEMFC und in /11/ für PAFC untersucht. Die Anteil der verschiedenen bekannten Degradationsmechanismen (Kohlenstoffkorrosion, Verminderung der aktiven Katalysatoroberfläche durch Auflösung und/oder Partikelvergrößerung, Dehydrophobierung,

Leitfähigkeitsverminderung durch Elektrolytverlust) verschiebt sich bei Temperaturen unterhalb von 80 - 120 °C und betriebsüblichen Zellspannungen fast vollständig zu den oben beschriebenen durch Elektrolytverlust verursachten Effekten, wie z.B. Leitfähigkeitsverminderung im Membranbereich.

Aus diesem Grund werden Start-Stopp-Vorgänge bei PAFC und HT-PEMFC ausschließlich bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Üblich sind Werte zwischen 80 und 120 °C. Durch die dadurch auftretenden Wartezeiten und Energieverluste werden die Einsatzbereiche von HT-PEMFC deutlich eingeschränkt.

Im Rahmen dieses Projekts wurden Start- und Stop-Prozeduren detailliert auf die Verträglichkeit mit dem durch das hygroskopische Verhalten des Elektrolyten bestimmten Wasserhaushalt der HT-PEMFC untersucht.

Die gefundenen Startprozeduren erlauben eine Reduktion der Starttemperatur bis herab zu 60 °C, ohne eine permanente Schädigung der Zelle zu bewirken. Dieses Ergebnis erlaubt eine erhebliche Reduktion der Wartezeit und des Hilfsenergiebedarfs beim Anfahren der Zelle. Die Startprozeduren basieren auf an die Betriebstemperatur angepassten niedrigen Luftumsatzgraden. Dieser Ansatz ist prinzipiell bekannt, es sind jedoch bis heute keine quantitativen Daten zur Bestimmung der dazu erforderlichen Umsatzgrade verfügbar [12].

Im Rahmen dieses Arbeitspakets wurden die erforderlichen Stoichiometrien quantitativ aus verfügbaren Daten zum Wasserdampfdruck konzentrierter Phosphorsäure abgeleitet und modellierungsmäßig untersucht. Die Ergebnisse wurden durch wiederholte Startzyklen verschiedenen Betriebsbedingungen experimentell verifiziert.

Methodik (Modellierung)

Die Modellierungsrechnungen erfolgten unter Betrachtung des Zellauslassbereichs, welcher aufgrund der in der Brennstoffzelle produzierten Feuchtigkeit in den meisten Fällen der kritische Bereich ist (worst case Szenario). Die Betrachtung erfolgte im Hinblick auf die Kathodenseite unter Vernachlässigung von Wasserflüssen von oder zur Anodenseite. Die durchgeführten Betrachtungen sind gültig für den Wasserstoffbetrieb sowie für den Betrieb mit Reformat mit niedrigen Taupunkten.

Experimentelles

Die Versuche an HT-PEMFC erfolgten an einem 24-zelligen HT-PEMFC-Stack mit zellinterner thermoölbasierter Kühlung und kontinuierlicher T-Erfassung der

Medienein- und -austritte sowie der Zelltemperatur. Das Layout der verwendeten Teststände ist in /13/ näher beschrieben. Zusätzlich wurden HT-PEMFC-spezifische Schutzmechanismen (N_2 -Spülung, Überwachung auf hohe Zellspannung) integriert. Die Zellcharakterisierung erfolgte durch Aufnahme von Zeitgängen, Strom-Spannungskennlinien sowie des hochfrequenten Zellwiderstands, welcher den ohm'schen Anteil des komplexen Zellwiderstands liefert und qualitative Aussagen zu Änderungen des Elektrolytinventars der Zelle erlaubt.

Ergebnisse

Der für die Untersuchung der Startzyklen verwendete Stack ist in Abbildung 36 wiedergegeben. Performancedaten unter Standardbedingungen in Abbildung 37 enthalten.

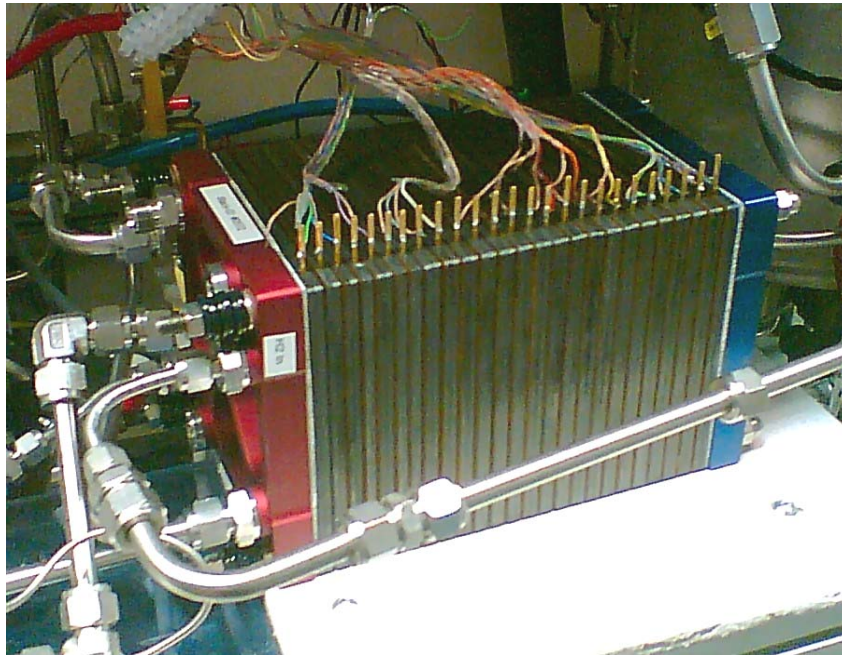


Abbildung 36: HT-PEMFC-Stack im Test (24 Zellen, thermoöl-basierte Kühlung)

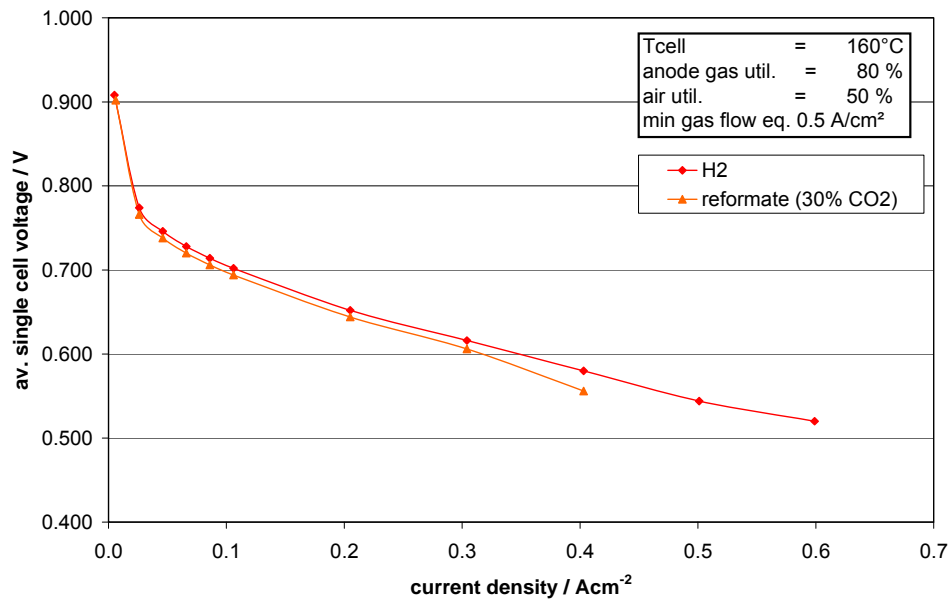


Abbildung 37: I-U-Kennlinien (24-Zeller) unter Standardbedingungen

Zur Bestimmung des Wärmeübergangs im Stack wurde die Lufttemperatur in Abhängigkeit von Durchfluss und Zelltemperatur bestimmt (Abbildung 38).

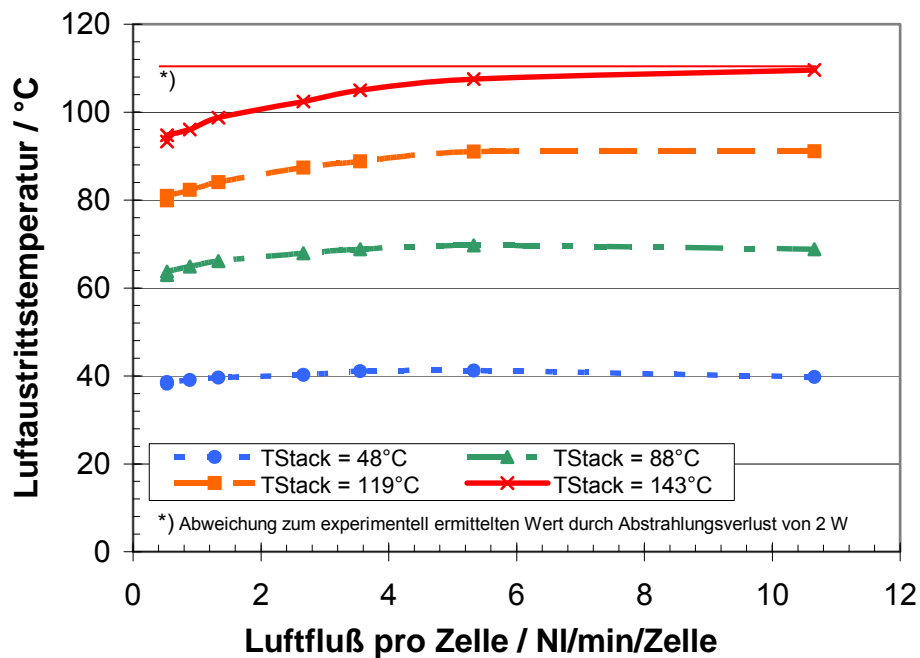


Abbildung 38: Luftaustrittstemperatur in Abhängigkeit vom Luftfluss (isolierter 5-Zell-Stack, $T_{\text{ein}} = 20\text{ °C}$)

Als Ausgangsbasis für die Bestimmung der resultierenden H_3PO_4 -Konzentration wurde unter Heranziehung des Faraday'schen Gesetzen und Massenbilanzgleichungen die Abhängigkeit des Wasserdampfpartialdrucks vom luftseitigem Umsatzgrad bestimmt. Dieser Zusammenhang gilt bei Vernachlässigung des anodenseitigen Wasserhaushalts (hier in sehr guter Nahrung gegeben) und ist unabhängig von Betriebstemperatur und -druck.

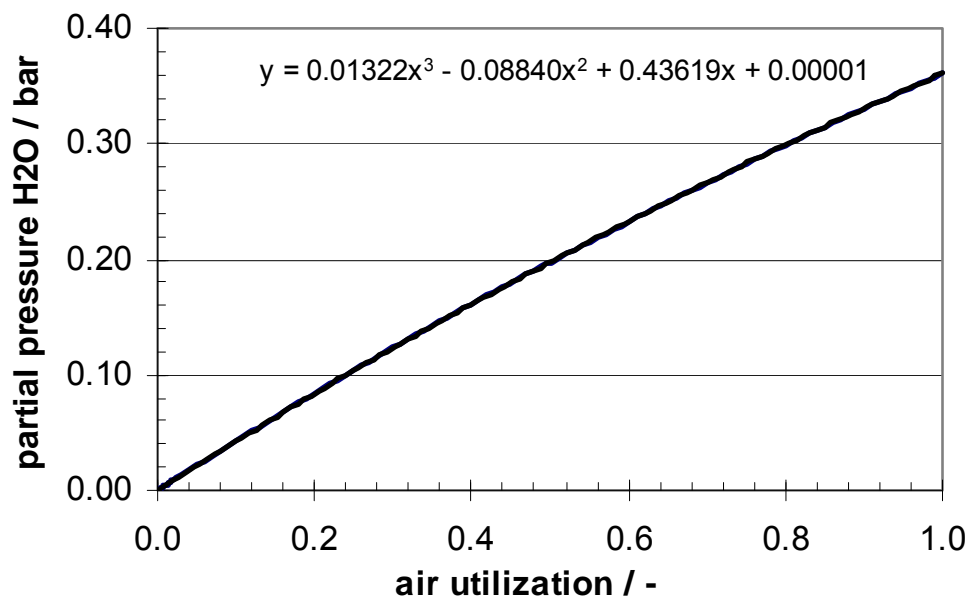


Abbildung 39: H₂O-Partialdruck am Luftauslaß

Unter Benutzung der umsatzabhängigen Wasserdampfpartialdrucke sowie von Literaturdaten zum Wasserdampfpartialdruck über konzentrierter Phosphorsäure /14/ kann der einer bestimmten Phosphorsäurekonzentration entsprechende Umsatzgrad in Abhängigkeit von der Zelltemperatur ermittelt werden.

Unter Einstellung dieser Bedingungen am Stack resultiert ein Gleichgewichtszustand zwischen Wasserproduktion und Wasseraustrag bei der dem Diagramm (Abbildung 40) entnehmbaren Phosphorsäurekonzentration.

Bei Einhaltung dieser Bedingungen ist damit gewährleistet, dass keine weitere Verdünnung des Elektrolyten über den dem Diagramm entnehmbaren Wert hinaus erfolgt.

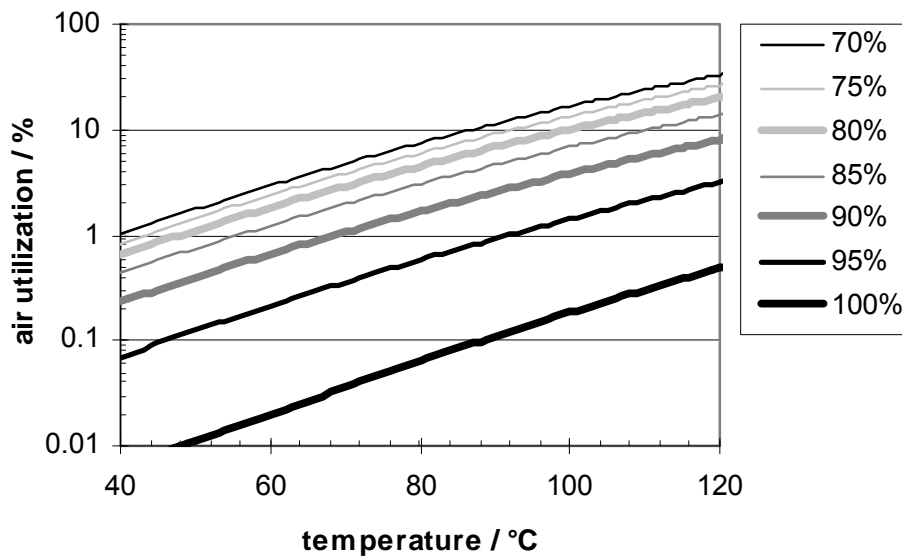


Abbildung 40: Luftumsatzgrad im Wasserbilanz-Gleichgewichtszustand über H₃PO₄ als Funktion der Temperatur und H₃PO₄-Konzentration am Luftauslaß

Es ist offensichtlich, dass bei einer Temperatur von 40 °C ein Umsatzgrad von 1 % benötigt wird, um die H₃PO₄-Konzentration auf einem Wert von 70 % zu halten. Bei 80 °C ist dem gegenüber bereits ein Umsatzgrad von 7 % zulässig, welcher bei einer Betriebstemperatur von 100 °C auf 20 % ansteigt. Die noch für zusatzdegradationsfreie An/Abfahrvorgänge zulässige H₃PO₄-Konzentration kann entweder aus Volumenvergrößerungsabschätzungen oder experimentell ermittelt werden, wie im Rahmen dieser Aktivität erfolgt.

Temperatur-Zyklierungs-Tests

Die Fahrbarkeit von durch eine vorgegebene H₃PO₄-Konzentration bestimmten Temperaturzyklen wurde in umfangreichen Tests untersucht. Hierbei wurde der Konzentrationsbereich von 90 % H₃PO₄ sowie derjenige von 85 – 87 % näher betrachtet. In Abbildung 41 ist eine Schar von Strom-Spannungskennlinien (12 Zyklen) unter einem einer 90% H₃PO₄-Konzentration entsprechenden Umsatz-Temperaturregime wiedergegeben.

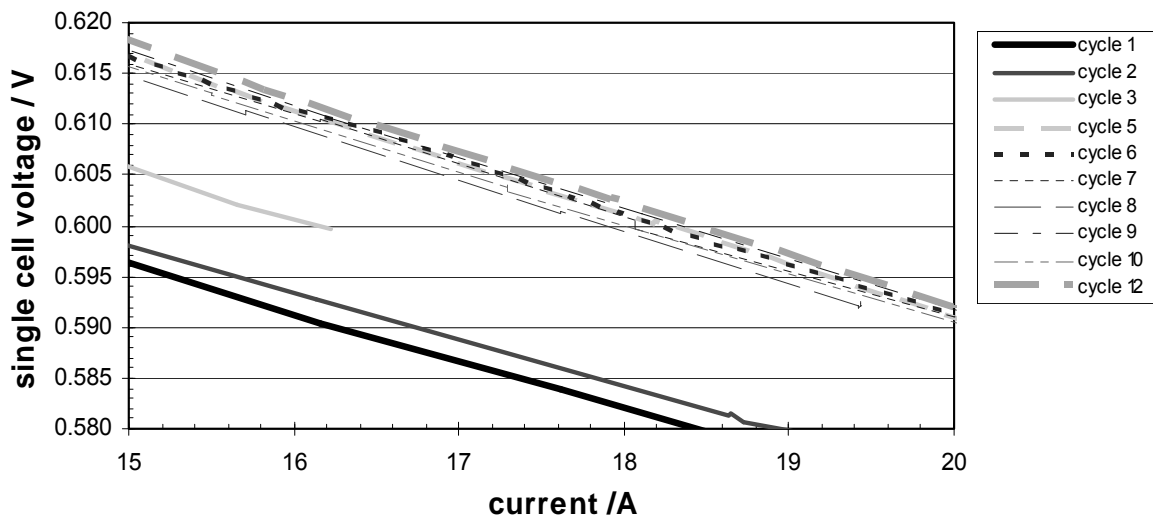


Abbildung 41: Strom-Spannungskennlinien zwischen Temperaturzyklen unter einer H_3PO_4 – Konzentration von 90 % entsprechenden Temperatur-Umsatzbedingungen (24-Zell-Stack, nach Dauertest)

Unter diesen Bedingungen zeigt sich sogar ein Spannungsanstieg von 22 mV@ 0,2 A/cm² nach 12 Zyklen.

Im Anschluss an diesen Test wurden weitere 13 Zyklen mit einem einer H_3PO_4 -Konzentration von 85 - 87 % entsprechenden Umsatz-Temperaturregime gefahren (Abbildung 42).

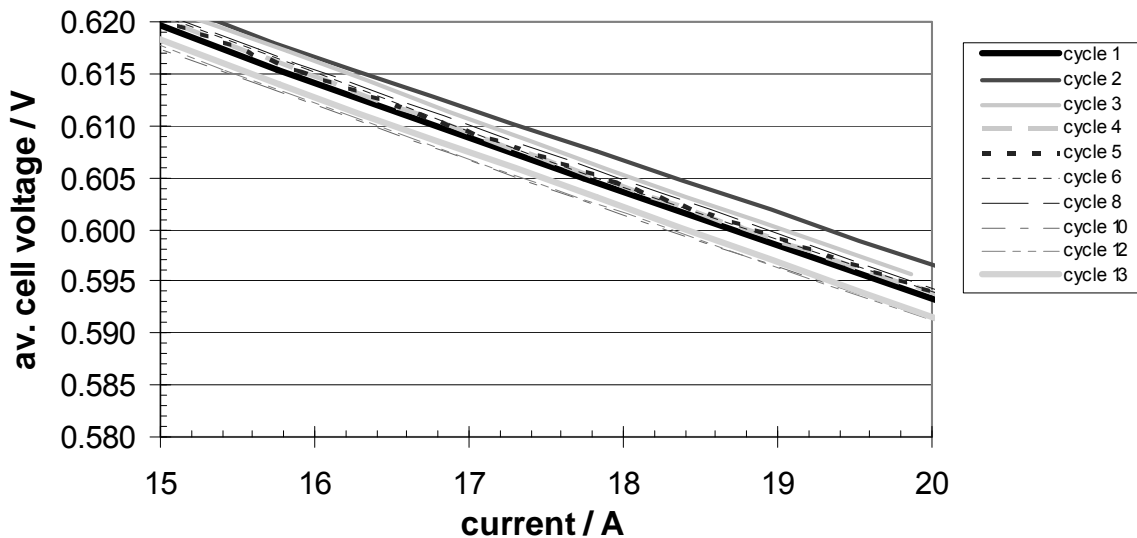


Abbildung 42: Strom-Spannungskennlinien zwischen Temperaturzyklen unter einer H_3PO_4 – Konzentration von 85 - 87 % entsprechenden Temperatur-Umsatzbedingungen (24-Zell-Stack, nach Dauertest)

Es zeigt sich eine nur geringe Leistungsänderung über 13 Zyklen ($-8 \text{ mV}@ 0,2 \text{ A/cm}^2$). Insgesamt zeigt sich keine Spannungsverlust über beide Versuchsserien, selbst unter Ausblendung der ersten drei Zyklen in der 90 %-Testreihe. Der Spannungsanstieg während dieser ersten drei Zyklen ist möglicherweise durch Einfahreffekte (z.B. H_3PO_4 -Verteilungsänderungen bei Neustart nach vorangegangener Stillstandszeit) bedingt. Dennoch kann von einem gesicherten nichtschädlichen Effekt dieser Anfahrprozedur ausgegangen werden. Auf der anderen Seite zeigt sich bei einer Säurekonzentration von 85 – 87 % eine leichte Verminderung der Zellspannung ($-8 \text{ mV}@ 0,2 \text{ A/cm}^2$), so dass von einem beginnenden Schädigungseffekt durch den Verdünnungsgrad der Phosphorsäure gesprochen werden kann.

Es wird erwartet, dass bei Stop-Zyklen ein ähnlicher Einfluss der Säureverdünnung vorliegt, sofern die Abschaltzyklen nach vergleichbaren Temperatur-Umsatzkennlinien gefahren werden. Kontrollversuche zeigen, dass die entsprechende Spannungsdegradation vergleichbar mit der in entsprechenden Startzyklen beobachteten Degradation ist.

Der H_3PO_4 -Austrag wurde zusätzlich über die indirekte Methode der AC-Widerstandsmessung (HFR, $f = 1 \text{ kHz}$) bestimmt. Die Ergebnisse für beide Testserien sind in Abbildung 43 enthalten.

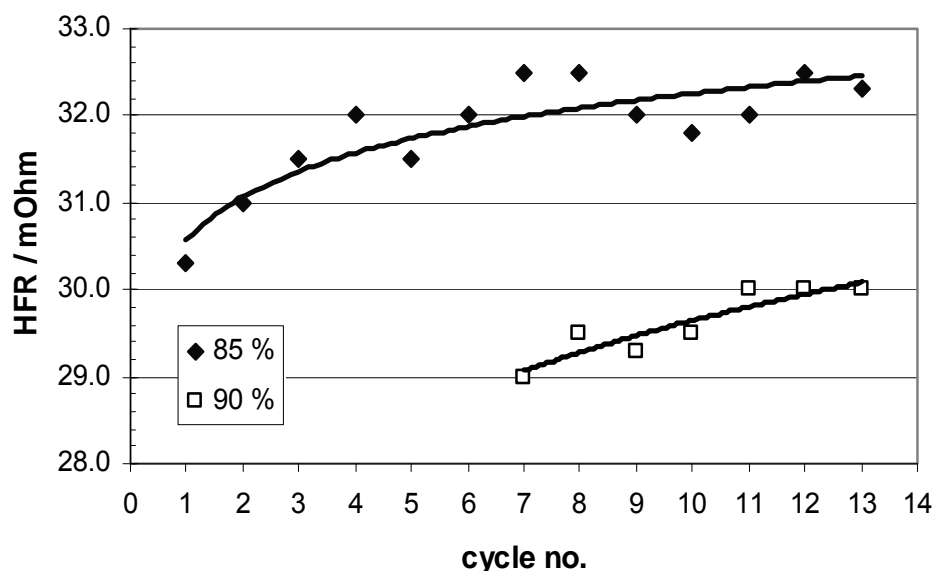


Abbildung 43: AC-(HFR)-Widerstandsmessungen während der Testserien mit 90% and 85% H_3PO_4 Konzentration (16 Zellen)

In beiden Mess-Serien ist eine leichte, aber kontinuierliche Erhöhung des Zellwiderstands beobachtbar, welche durch kleine Phosphorsäureverschiebungen von der Membran in Richtung GDL/Flowfield begründet sein können. Dieser Effekt kommt am stärksten in den ersten Zyklen der 85%-Meßserie zum Tragen, was auf einen erhöhten H_3PO_4 -Austrag hindeuten könnte. Andererseits dürfte wenigstens ein Teil des beobachteten Widerstandsanstiegs auf andere Effekte zurückzuführen sein, da während der 90%-Zyklen ein Zellspannungsanstieg bei sich gleichzeitig leicht erhöhendem Widerstand zu beobachten war. Der Widerstandsanstieg während der Zyklen 7 bis 13 in der 90%-Meßserie entspricht einem Zellspannungsabfall von lediglich 1,25 mV/Zelle, was nur einem kleinen Anteil im Verhältnis zu den beobachteten Spannungsänderungen entspricht.

Insgesamt kann durch eine Kombination aus den Strom-Spannungskennlinien und den Widerstandsdaten der Schluss gezogen werden, dass die 90%-Zyklen nur einen sehr kleinen Einfluss auf den Zellzustand ausüben, während andererseits bei der 85%-Meßserie der beginnende Einfluss der Startzyklen auf die Degradationsrate erkennbar wird.

Der pH-Wert des Kondensats lag während der Anfahrphasen durchgängig im Bereich von 4,5 und während der Betriebsphasen (140°C Zelltemperatur) bei 4,0. Damit kann davon ausgegangen werden, dass weder bei den 90%- noch bei den 85-87%-Zyklen ein exzessiver H_3PO_4 -Austrag stattgefunden hat.

Die Testzelle wurde insgesamt über 800 h extern sowie im Rahmen der Untersuchungen zu den Start-Stop-Verfahren über insgesamt 50 h bei einer Temperatur von 140 °C betrieben.

3.5 AP 2000 Bau und Charakterisierung von PEM-Brennstoffzellenstacks

Ausgehend von vorhandenen Basisdesigns aus dem NT-Bereich wurde ein Design für den Bau des HT-PEMFC-Stacks erstellt und dieses iterativ experimentell erprobt und verbessert. In die Auslegung des HT-PEMFC-Stacks sind die vorhandenen Kenntnisse aus dem Bereich der NT-PEMFC, der Phosphorsäure-BZ (PAFC) in Verbindung mit der Expertise aus dem SOFC-Bereich eingeflossen.

3.6 AP 2100 Erstellung eines HT-PEMFC-Stackdesigns

3.6.1 Dichtungsmaterialien und Funktionswerkstoffe

Nach aus dem PAFC-Bereich bekannten Kriterien wurden potentiell geeignete Werkstoffe identifiziert und diese in Auslagerungsversuchen auf ihre Beständigkeit in Phosphorsäure und Thermoöl untersucht. In Vorversuchen zeigte sich, dass neben PTFE/Graphit-basierten Dichtungen lediglich FKM-Dichtungen (z.B. Viton®) eine ausreichende Beständigkeit aufwiesen. Diese wurden bis zu 2.000h auf ihre Beständigkeit in konzentrierter H_3PO_4 untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 44 zusammengefasst.

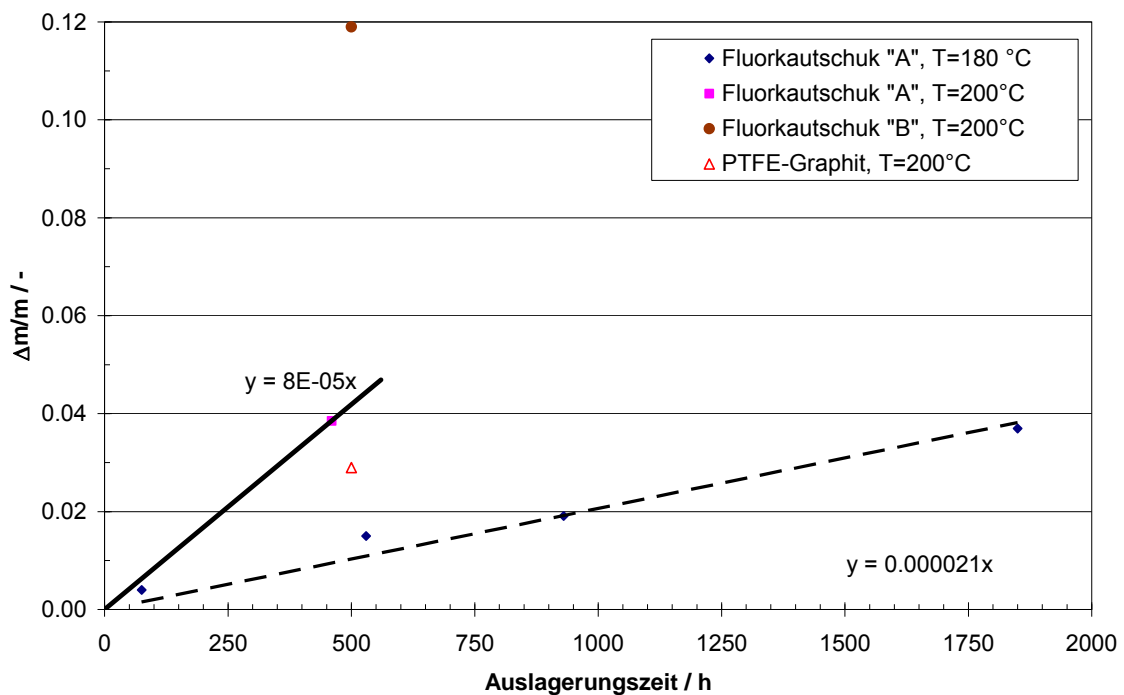


Abbildung 44: Zeitliche Gewichtsänderung bei Auslagerung von FKM-Werkstoffen bei 180 °C und 200 °C in H_3PO_4

Es zeigte sich, dass ein deutlicher und weitgehend linearer Zusammenhang zwischen Auslagerungszeit und relativer Gewichtsänderung erkennbar wird. Dieser ist aufgrund einer geringfügigen Quellung des Materials erklärbar. Auch innerhalb der verfügbaren FKM-Materialien zeigten sich deutliche Unterschiede hinsichtlich der chemischen Beständigkeit. Darüber hinaus stellte sich heraus, dass alle untersuchten Materialien mit hinreichender Beständigkeit in Phosphorsäure auch eine hinreichende Beständigkeit in Thermoöl aufwiesen. Aufgrund des günstigeren Rückfederverhaltens wird trotz der gegenüber PTFE-Graphit leicht erhöhten Gewichtsänderung auf FKM-Material zurückgegriffen, welches sich auch unter erhöhter Belastung als auch über längere Zeiträume hinreichend stabil erwiesen hat. Die bereits identifizierten Kunststoffe für Komponenten mit mechanischer Funktion, z.B. für die Abschlußplatte sowie die Mediendurchführungen wurden erfolgreich an Kurzstacks erprobt.

3.6.2 Zelldesign

Als erste HT-PEMFC-Designvariante wurde ein einzelliger Vollstack entworfen, welcher auf dem Flachdichtungsprinzip (FKM) basiert. Während die Dichtbarkeit und ein einwandfreies Standzeitverhalten gezeigt werden konnten, stellte sich die Einstellung der MEA-Verpressung über die Flachdichtung als zu ungenau heraus. In einer zweiten Designvariante wurden die für einen Stack erforderlichen Kanaldurchführungen integriert, die Flachdichtung auf Dichtnutbreite verschmälert und eine Einstellung der maximalen MEA-Verpressung über einen Kraftauptschluß zwischen den Bipolarplatten eingeführt. Die experimentelle Erprobung dieses Designs zeigte eine immer noch gegebene unzureichende offene Zellspannung verbunden mit mangelhafter Dichtigkeit. In einer weiteren Designvariante wurde die maximale Verpressung der MEA weiter reduziert, womit das Problem der unzureichenden Leerlaufspannung beseitigt werden konnte.

Die Dichtigkeitsanforderungen an ein HT-PEMFC-System sind höher als bei NT-PEMFC, da nach dem Stand der Technik bei HT-PEMFC nichtwässrige Kühlmittel zum Einsatz kommen. Die Ziele im Bereich Dichtigkeit konnten bereits teilweise erreicht werden. In Abstimmung mit dem MEA-Hersteller wurde die Dichtwirkung zwischen den Randfolien erhöht (permanente Verbindung der Folien) sowie mehrere

Konzepte für den Einsatz unterschiedlicher FKM-Materialien (Schaum, Vollmaterial) erarbeitet.

Diese wurden im Berichtszeitraum praktisch erprobt und gezeigt, dass die bei den vorherigen Konstruktionen auftretenden Toleranzprobleme gelöst werden konnten. Andererseits zeigte sich ein nur begrenzte Rückfederfähigkeit der FKM-Schaumdichtung (näheres. s. AP 2200 Herstellung und Erprobung von Validierungs-Stacks).

Auch aus diesen Gründen wurde für die weitere Entwicklung des projektinternen 24-Zell-Stacks ein Konzept mit externer Kühlung favorisiert. Die Vorteile dieser Lösung sind:

- kompakteres Design durch Wegfall der zweiten Bipolarplattenhälfte
- Inhärente Sicherheit hinsichtlich katalysatorsensitiven Thermoölleckagen
- Einsatz eines Kühlmediums mit niedrigerer Temperatur möglich
- Flexibilität hinsichtlich des Einsatzes von Luft oder flüssigen Medien als Kühlmittel

Das Design erfolgte auf der Basis eines bereits existierenden ZSW Designs mit 100 cm² Aktivfläche. Diese Wahl erlaubt eine weitere Volumen- und Gewichtsverkleinerung gegenüber dem für den Validierungsstack herangezogenen Basisdesign. Nach Abschluss der konstruktiven Detaillierung dieses Designs wurde ein 10-zelliger Prototyp hergestellt. Näheres siehe (näheres. s. Abschnitt 3.7).

3.7 AP 2200 Herstellung und Erprobung von Validierungs-Stacks

3.7.1 Zellherstellung

Nach der im AP 2100 erstellten Konstruktion wurden mehrere 3 – 5-zellige Kurzstacks zur Validierung hergestellt und experimentell erprobt. Die bis Februar 2007 erzielten Ergebnisse sind in /1/ wiedergegeben.

Nach weiteren Iterationen wurde ein 5-Zelliger Validierungsstack erstellt. Abbildung 45 zeigt diesen Stack im Testbetrieb.

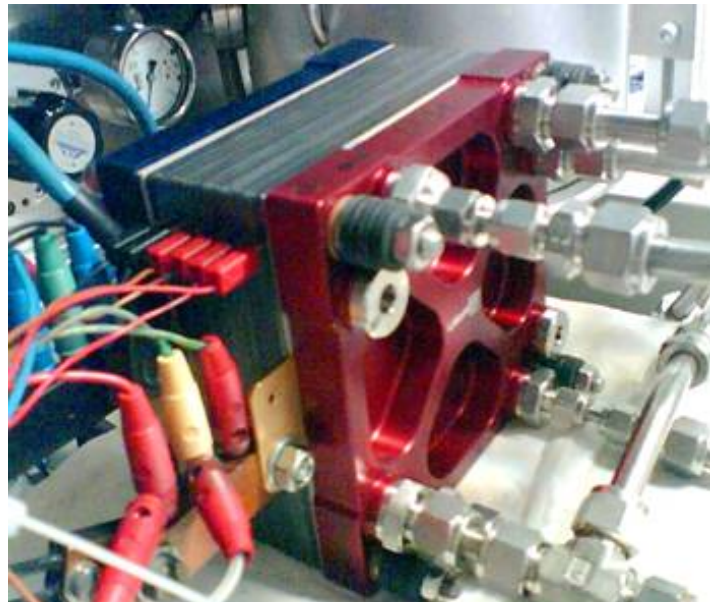


Abbildung 45: 5-Zell-HT-PEMFC im Testbetrieb

Die gemessenen I-U-Kennlinien sind in Abbildung 46 wiedergegeben und zeigen, dass das an Einzelzellen bestimmte Referenzniveau /8/ weitgehend erreicht werden konnte.

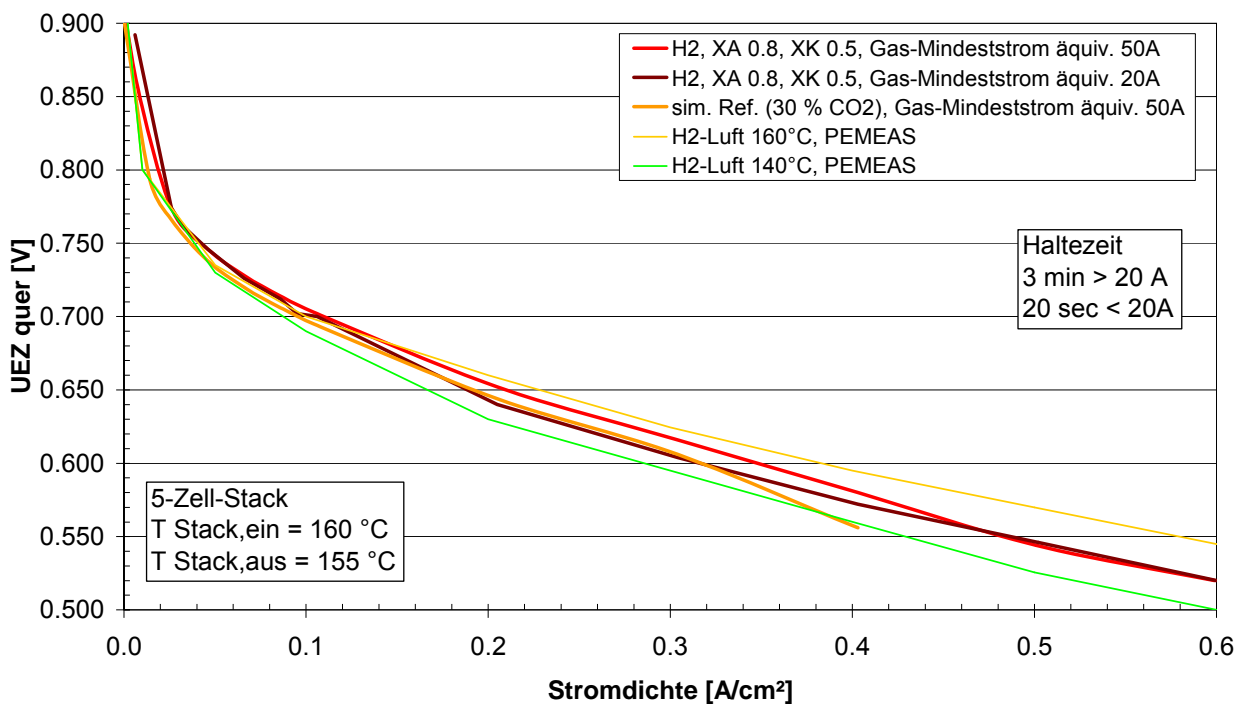


Abbildung 46: I-U-Kennlinien des 5-zelligen Validierungsstacks im Vergleich zu den Referenzdaten /8/

Über diese Validierungstests wurde ebenfalls in /2/ und /3/ berichtet.

3.8 AP 2300 Herstellung und Erprobung von eines Vollstacks

3.8.1 Zellherstellung

In einer projektexternen Aktivität wurde ein erster 24-Zeller hergestellt, welcher eine befriedigende Performance über einen Zeitraum von mehr als 700 h zeigte. Allerdings wies der Stack eine erhebliche Spannungsabnahme über die Zeit auf, welche sich besonders beim Betrieb mit CO₂- und CO-haltigen Gasen zeigte. Aus der post-test-Analyse ging hervor, dass über die nach diesem Zeitraum weitgehend spannungsfreie FKM-Schaumdichtung Spuren von Thermoöl in den Aktivbereich eindringen konnten, was als wahrscheinliche Ursache für die erhöhte Degradation von etwa 180 µV/h (Betrieb mit simuliertem Dampfformat) anzusehen ist.

Ein weiterer 24-Zeller wurde (in einer ebenfalls projektexternen Aktivität) hergestellt, welcher auch unter dynamischer Belastung eine gute Performance über einen Zeitraum von mehr als 800 h zeigte. Der Stack wies eine leichte, relativ gleichmäßige Spannungsabnahme über die Zeit auf, welche sich besonders beim Betrieb mit CO-

haltigen Gasen zeigte. Aus der post-test-Analyse ging auch hier hervor, dass über die nach diesem Zeitraum weitgehend spannungsfreie Dichtung in einzelnen Zellen kleinste Spuren von Thermoöl in den Aktivbereich eindringen konnten, was als wahrscheinliche Ursache für die erhöhte Degradation dieser Zellen anzusehen ist. Insgesamt wurde jedoch eine niedrige Degradation von lediglich 50 $\mu\text{V}/\text{h}$ (Betrieb mit simuliertem Dampfformat) erreicht.

Auch wegen der nicht vollständig gelösten Thermoöl-Abschirmung über einen langen Betriebszeitraum wurde für die weitere Entwicklung des projektinternen 24-Zell-Stacks ein Konzept mit externer Kühlung favorisiert. Ausgehend von dem in Abschnitt 3.6.2 näher beschriebenen Zelldesign wurde zunächst ein 10-zelliger Prototyp erstellt und dieser hinsichtlich des Temperaturverhaltens sowie in einem Neuaufbau im Hinblick auf die orts aufgelöste Stromdichteverteilung untersucht. Der 10-zellige Stack ist in Abbildung 47 wiedergegeben. Die mit diesem Stack erzielten Versuchsergebnisse sind in den Abschnitten 3.10.2 und 3.10.3 wiedergegeben.

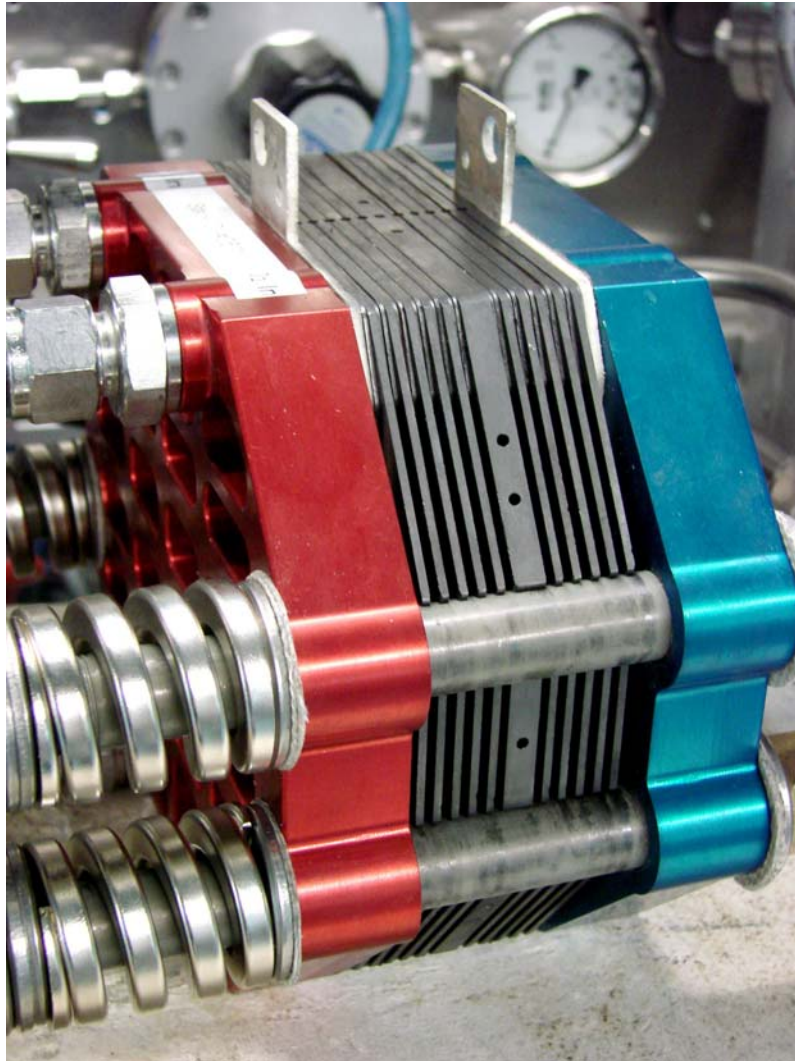


Abbildung 47: 10-zelliger Versuchsstack mit externer Kühlung, Version mit T-Messplatte

Für die Untersuchung der orts aufgelösten Stromdichteverteilung wurde ein 6-zelliger Stack mit Messvorrichtung zur orts aufgelösten Stromdichteverteilung im mittleren Zellbereich (zwischen Zelle 3 und 4) erstellt. Dieser Stack ist in Abbildung 48 wiedergegeben.

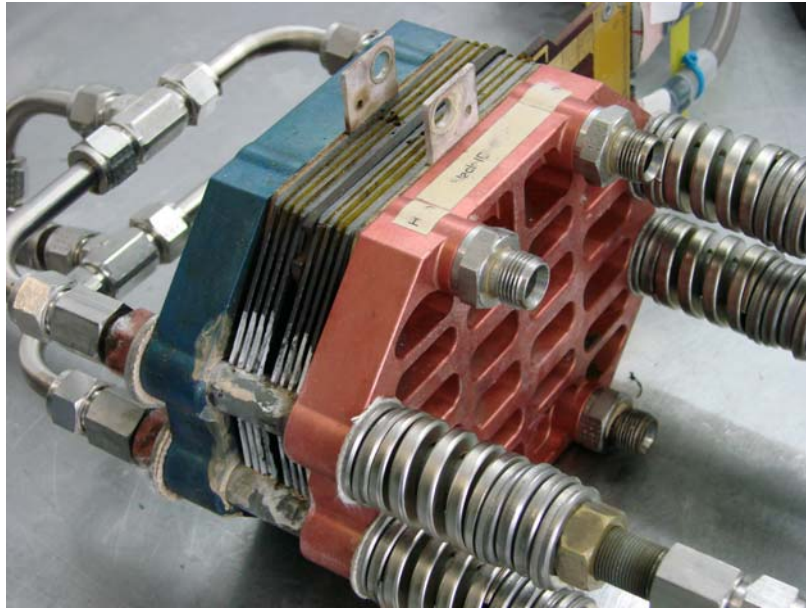


Abbildung 48: 6-zelliger Versuchsstack mit Messplatine zur Erfassung der orts aufgelösten Stromdichteverteilung

Nach Erprobung der 6- und 10-zelligen Prototypen wurde ein 24-zelliger Vollstack mit einer projektierten Leistung von 500 W hergestellt. Dieser weist ebenfalls eine externe Kühlung auf und ist in Abbildung 49 wiedergegeben.

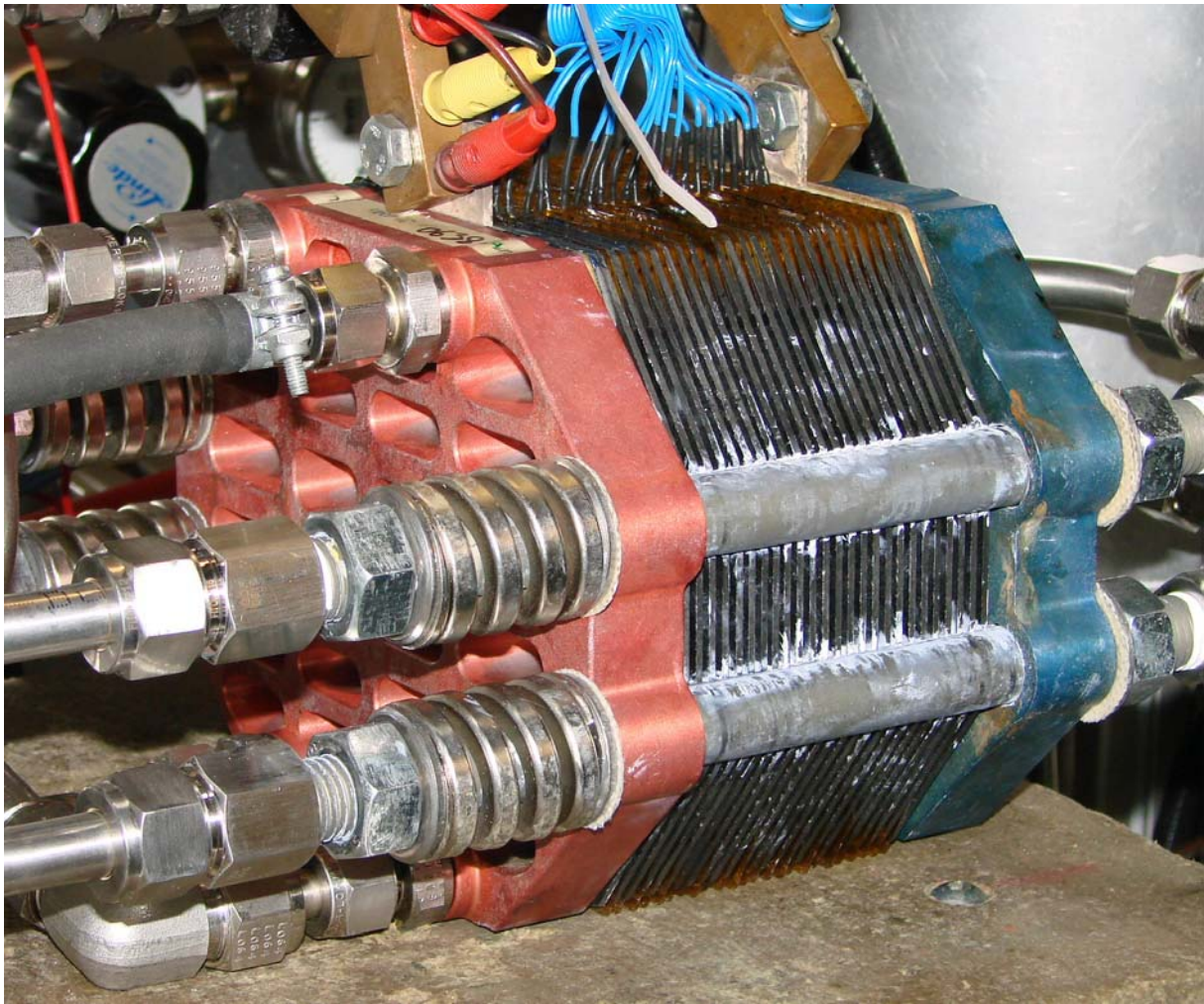


Abbildung 49: 24-zelliger Vollstack mit externer Kühlung im Teststand

3.9 AP 2400 Charakterisierung des 24-Zell-Stacks

Aus Zeitgründen wurde die Aufnahme eines umfangreichen Kennlinienfeldes an den 6- bzw. 10-zelligen Versuchsmustern vorgenommen. Diese wurden in einem umfangreichen Versuchsprogramm sowohl hinsichtlich ihres Spannungsverhaltens als auch hinsichtlich der sich einstellenden orts aufgelösten Stromdichteverteilung charakterisiert. Das Kennfeld ist in Abschnitt 3.10.2, Tabelle 2, die erzielten Ergebnisse in Abschnitt 3.10.3 wiedergegeben.

3.10 AP 2500 Diagnoseverfahren

Zur Bestimmung von langzeittauglichen Betriebsparametern ist der Einsatz der orts aufgelösten Stromdichtebestimmung ein zielführendes Instrument, da diese die Bestimmung von Bereichen mit niedriger Stromdichte erlaubt, welche sowohl bei NT- als auch bei HT-PEMFC-Stacks potentiell degradationsgefährdet sind.

Die Bestimmung einer tatsächlichen Degradationsgefahr geschieht durch die Bestimmung der Ursache für die lokal erniedrigte Stromdichte. Diese kann z.B. experimentell durch Vergleichsmessungen unter Variation einer oder mehrerer Parameter erfolgen. Ist die Ursache für eine lokal erniedrigte Stromdichte ermittelt, kann aus bekannten theoretischen Zusammenhängen auf die anoden- und kathodenseitige Potentiallage und damit auf das Vorhandensein lebensdauergefährdender Zustände geschlossen werden.

Zunächst wurde gemeinsam mit einem Zulieferer ein angepasstes Messkonzept erstellt und dieses auf der Basis eines Niedertemperatur PEMFC-Stacks verifiziert. Hierbei bestätigte sich die Empfindlichkeit der Stromdichteverteilung im Hinblick auf die Parameter Betriebstemperatur, Umsatzgrad und CO-Konzentration. Beispielhafte Ergebnisse sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben. Die Luftein- bzw. -auslässe befinden sich rechts unten/links oben; die Wasserstoffein- bzw. -auslässe links unten/rechts oben.

3.10.1 Messungen an NT-PEMFC

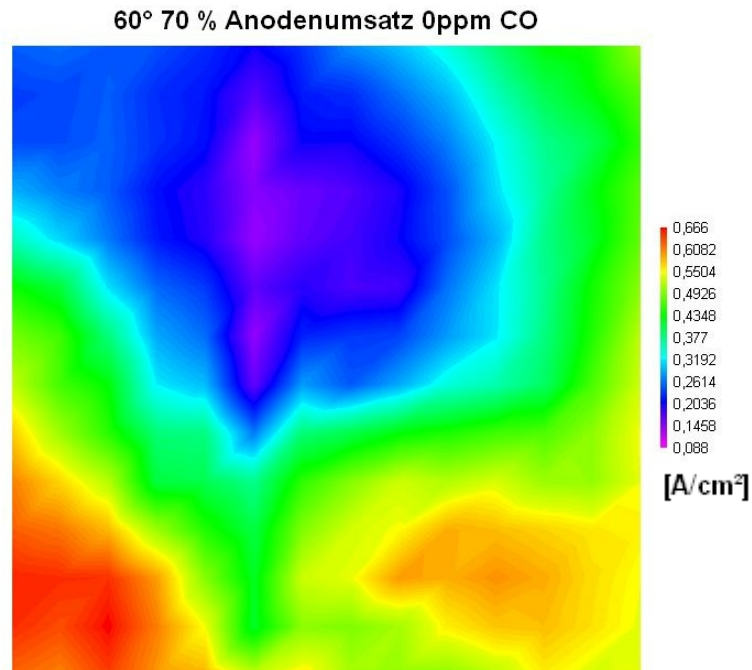


Abbildung 50: Ortsaufgelöste Stromdichteverteilung bei 0,4 A/cm² eines NT-PEMFC-Stacks mit 100 cm² Aktivfläche (Anode: Simuliertes Reformat: 60 % H₂, 40 % CO₂, 0 ppm CO, Umsatzgrad 70 %, Kathode, Luft, Umsatzgrad: 25 %)

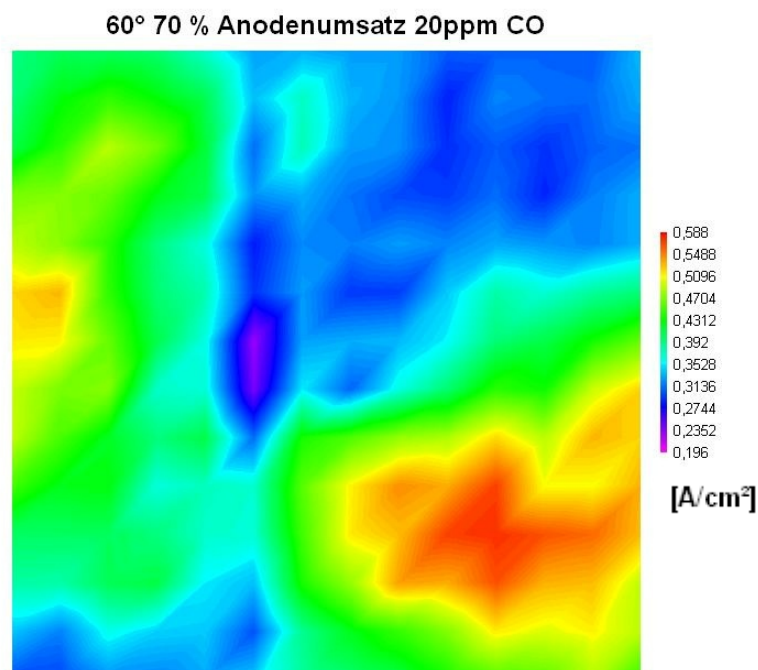


Abbildung 51: Ortsaufgelöste Stromdichteverteilung bei 0,4 A/cm² eines NT-PEMFC-Stacks mit 100 cm² Aktivfläche (Anode: Simuliertes Reformat: 60 % H₂, 40 % CO₂, 20 ppm CO, Umsatzgrad 70 %, Kathode, Luft, Umsatzgrad: 25 %)

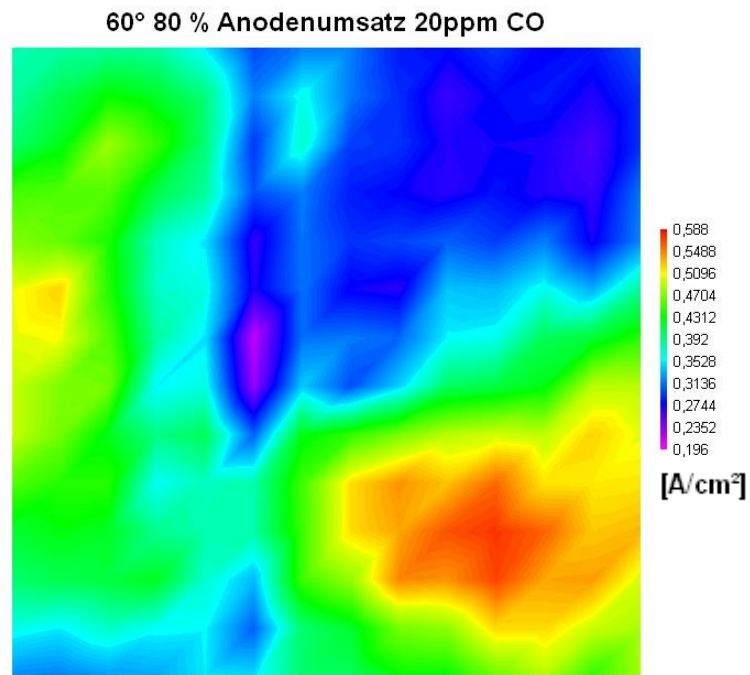


Abbildung 52: Ortsaufgelöste Stromdichteverteilung bei 0,4 A/cm² eines NT-PEMFC-Stacks mit 100 cm² Aktivfläche (Anode: Simuliertes Reformat: 60 % H₂, 40 % CO₂, 20 ppm CO, Umsatzgrad 80 %, Kathode, Luft, Umsatzgrad: 25 %)

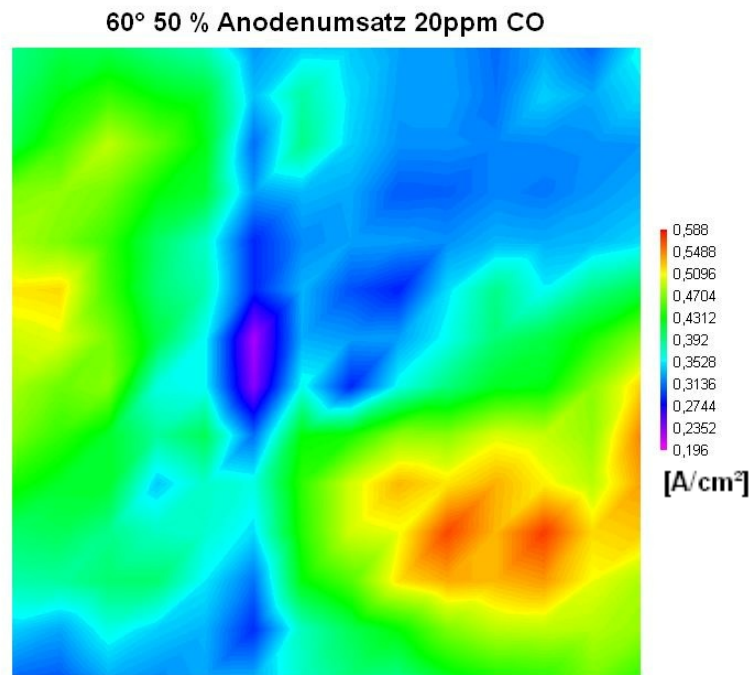


Abbildung 53: Ortsaufgelöste Stromdichteverteilung bei 0,4 A/cm² eines NT-PEMFC-Stacks mit 100 cm² Aktivfläche (Anode: Simuliertes Reformat: 60 % H₂, 40 % CO₂, 20 ppm CO, Umsatzgrad 50 %, Kathode, Luft, Umsatzgrad: 25 %)

Wie der Vergleich zwischen Abbildung 50 und Abbildung 51 sowie zwischen den Abbildungen 11 bis 13 zeigt, verschiebt sich beim Übergang von CO-freiem auf CO-haltigen Betrieb die Zone kleinster Stromdichte vom Luftauslassbereich (oben links) auf den Reformatauslassbereich (oben rechts). Die mit steigendem Anodenumsatzgrad weiter steigende Ungleichverteilung der Stromdichte zwischen Anodenein- und Auslassbereich bestätigt den theoretisch erwarteten Zusatzeinfluss von CO auf die Stromdichteverteilung und zeigt andererseits, dass eine Verminderung des anodenseitigen Umsatzgrades den Effekt durch einen erhöhten CO-Gehalt teilweise kompensieren kann.

Die Bedeutung dieser Zusammenhänge für die Einstellung „langlebiger“ Betriebsparameter besteht in der Möglichkeit einer weitgehenden Vermeidung von Zuständen mit anodenseitig bedingten Bereichen lokal erheblich erniedrigter Stromdichte. Diese zu vermeidenden Zustände gehen einher mit der Verschiebung sowohl des Anoden- als auch des Kathodenpotentials zu positiven Werten hin, welche sich durch eine erhöhte Pt-Auflösung/Rekristallisation sowie erhöhte Kohlenstoffkorrosion auszeichnen.

Die an NT-PEMFC durchgeführten Messungen der orts aufgelösten Stromdichteverteilung unter verschiedenen Betriebsbedingungen haben die Einsetzbarkeit dieser Methode für Stack-Diagnoseverfahren gezeigt.

3.10.2 Messungen an HT-PEMFC

Im Berichtszeitraum wurden umfangreiche Messungen der orts aufgelösten Stromdichteverteilung an einem 6-zelligen HT-PEMFC-Stack durchgeführt. Abbildung 54 zeigt den Stack im Testbetrieb.

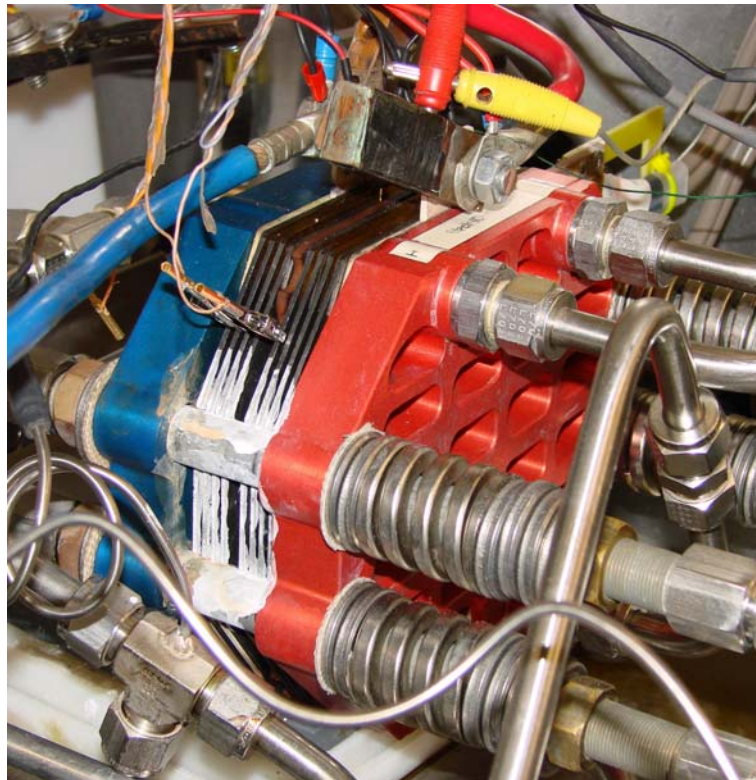


Abbildung 54: 6-zelliger HT-PEMFC-Stack mit Messvorrichtung zur orts aufgelösten Stromdichteverteilung im Testbetrieb

In Tabelle 2 ist eine Übersicht über das verwendete Betriebsparameterfeld wiedergegeben. Soweit wie möglich, wurde das gesamte durch die Kombination aller angegebenen Betriebsparameter aufgespannte Kennlinienfeld durchgefahren. Einzelne im Fettdruck wiedergegebene Parameter wurden als Standardwerte für die Variation der übrigen Parameter gewählt.

I / A	T / °C	CO / %	X _{An} / %	X _{Ka} / %	x(H ₂) _{An} / %
0	130	0	60	30	1
1	150	0.1	70	50	0.8
2	160	0.5	80	60	0.6
5	170	1			
10		(3)			
20					
30					
40					
50					

Tabelle 2: Messplan zur Bestimmung der orts aufgelösten Stromdichteverteilung

Die Mess-Serie umfasst damit mehr als 1.000 Datenpunkte.

Gegenüber den bei NT-PEMFC gegebenen Randbedingungen liegen bei den Messungen an HT-PEMFC zwei wesentliche Änderungen vor.

Zum einen ist aufgrund des Zelldesigns mit externer Kühlung unter Variation der Betriebsbedingungen mit deutlichen Verschiebungen der T-Gradienten zu rechnen. Weiterhin liegt eine über die Kontaktpunkte unterschiedlich verteilte Anpresskraft vor. Diese resultiert aus dem für einen realen Stackaufbau optimierten Design des verwendeten Stacks, in dem von einem vergleichbaren Kompressionsverhalten aller Einzelzellen ausgegangen wird. Die zwischen zwei Bipolarplattenhälften eingelegte Bipolarplatte ist deutlich drucksteifer als die eingesetzten MEAs, weshalb die Kompression der Messplatine im Aktivbereich niedriger war als im Randbereich der aktiven Fläche. Derartige Effekte können in zukünftigen Designs berücksichtigt werden, waren jedoch im Rahmen des durchgeführten Projekts nicht mehr kompensierbar. Daher ist im derzeitigen Stand nur eine qualitative Interpretation der Daten möglich. Folgende Schlussfolgerungen lassen sich aus den durchgeführten Messungen (Mediengleichstrom) ableiten:

- Bei Temperaturen von 160 und 170 °C sind sehr gleichmäßige Stromdichteverteilungen erzielbar.
- Als dominierend für die Stromdichteverteilung kann der kathodenseitige Umsatzgrad identifiziert werden. Umsatzgrade von 60 und 70 % führen zu einer deutlichen Ungleichverteilung der Stromdichte (ca. Faktor 2) gegenüber niedrigeren Umsatzgraden.

- Bei Betrieb mit CO-freien Brenngasen ist nur eine sehr geringe Abhängigkeit vom anodenseitigen Umsatzgrad feststellbar ($X_{An} \leq 80 \%$).
- Bei Temperaturen von 160 °C und mehr und CO-haltigen Brenngasen wirkt sich eine niedrigere Medieneintrittstemperatur (z.B. 100 °C) sichtbar auf die Lage des Stromdichtemaximums aus. In diesem Fall ist eine Verschiebung vom Eingang hin zu einem Bereich von ca. $\frac{1}{4}$ der Lauflänge des Anodengases beobachtbar.
- Bei niedrigeren Betriebstemperaturen ($< 150 \text{ °C}$) tritt dieser Effekt in den Hintergrund. In diesem Fall verschiebt sich der Bereich der maximalen Stromdichte in die Nähe des Einlassbereichs.
- Hohe CO-Gehalte wirken sich erniedrigend auf die Stromdichte nach etwa $\frac{3}{4}$ der Lauflänge aus. Dieses gilt besonders bei niedrigeren Betriebstemperaturen. Dieser Effekt ist signifikant, jedoch geringer als die durch hohe Luftumsatzgrade ($X_{Ka} \geq 60 \%$) verursachte Ungleichverteilung.

Exemplarisch für die aufgenommenen Bilder sind auf den folgenden Seiten einige typische Stromdichteverteilungsbilder wiedergegeben. Bei allen Bildern befinden sich der Lufteinlass auf der linken oberen Seite (Luftauslaß: rechts unten) sowie der Anodeneinlass auf der rechten oberen Seite (H₂-Auslaß: links unten).

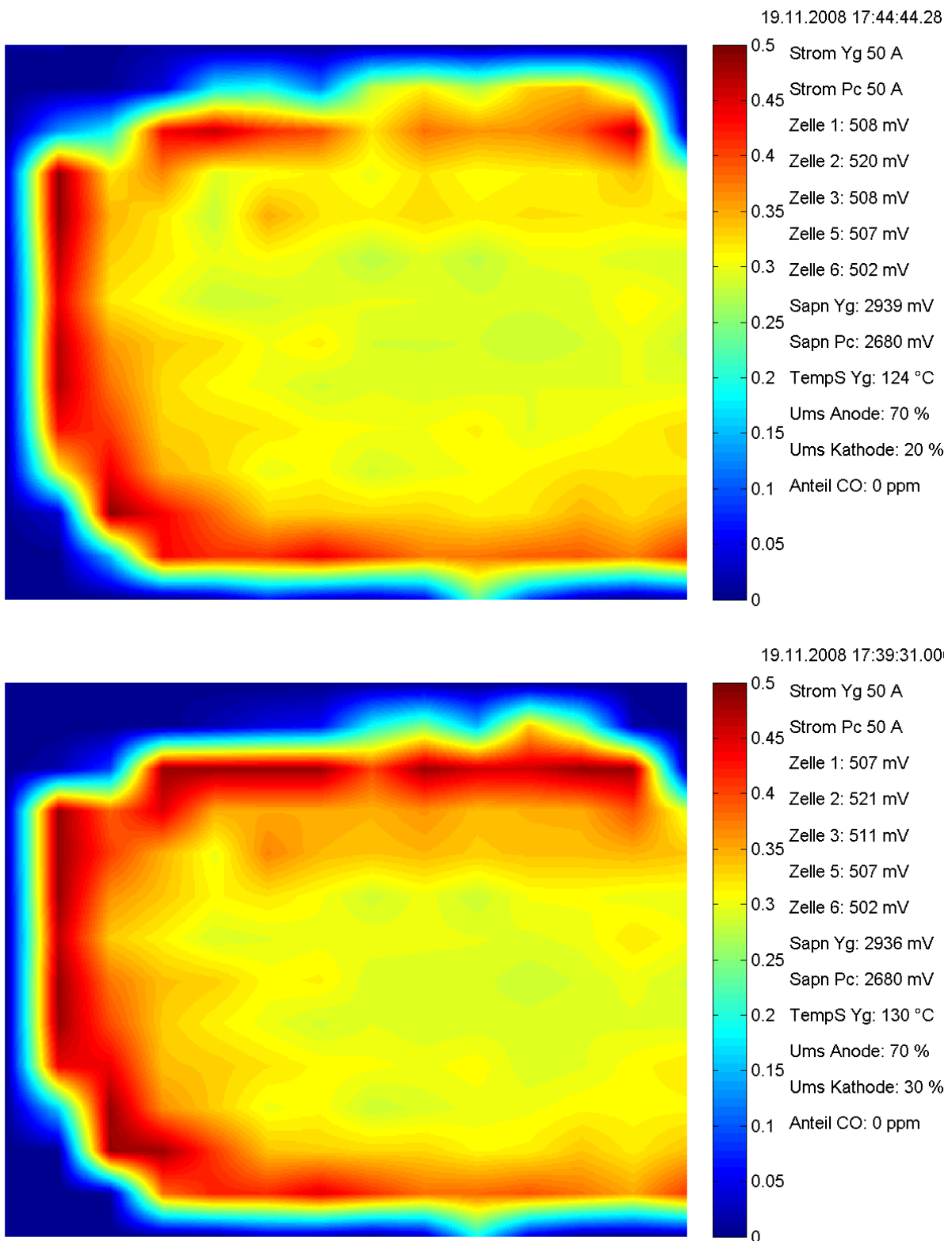


Abbildung 55: Ortsaufgelöste Stromdichteverteilung bei 0,5 A/cm² eines HT-PEMFC-Stacks mit 100 cm² Aktivfläche (Anode: H₂, Umsatzgrad 70 %, Kathode, Luft, Umsatzgrad: 20 bzw. 30 %)

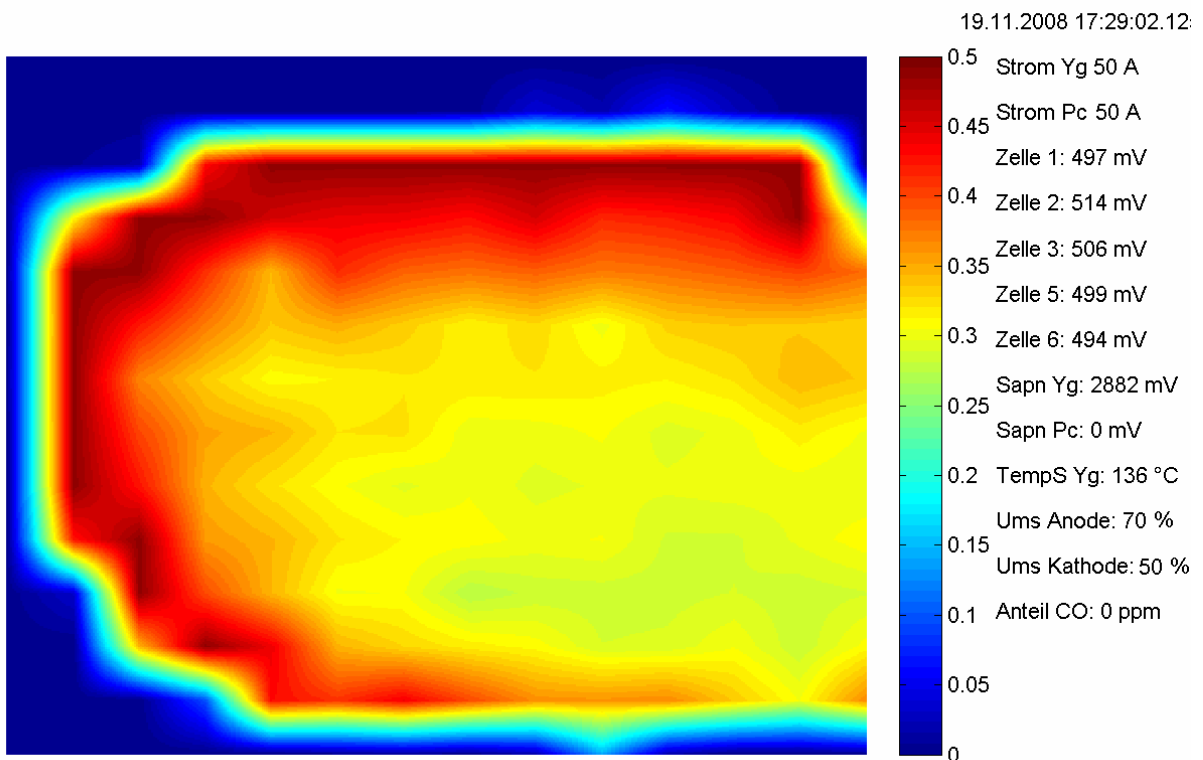
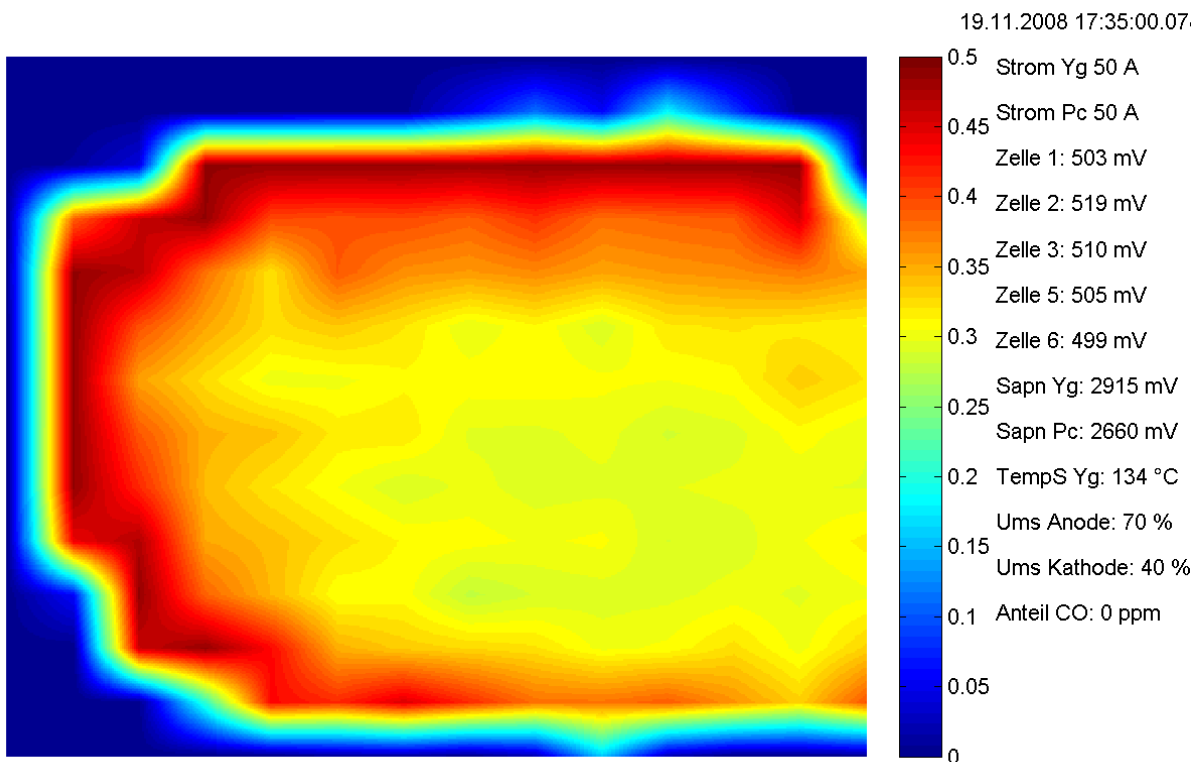


Abbildung 56: Ortsaufgelöste Stromdichteverteilung bei 0,5 A/cm² eines HT-PEMFC-Stacks mit 100 cm² Aktivfläche (Anode: H₂, Umsatzgrad 70 %, Kathode, Luft, Umsatzgrad: 40 bzw. 50 %)

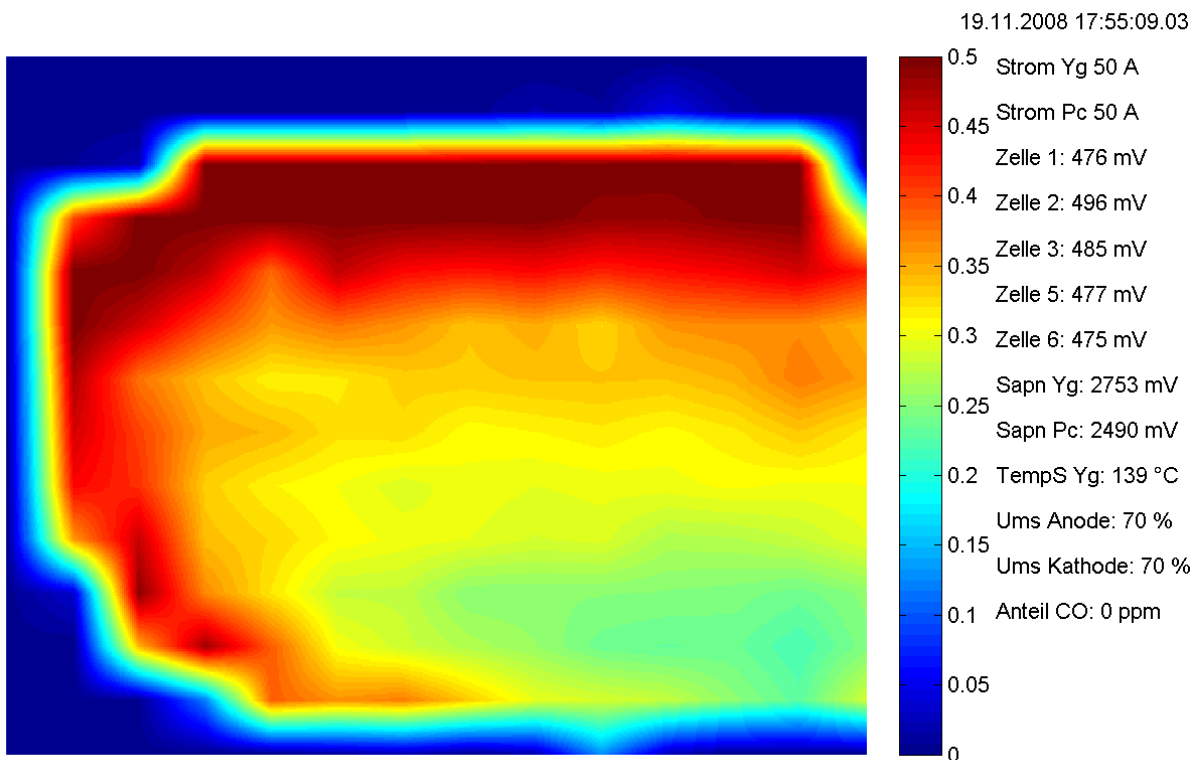
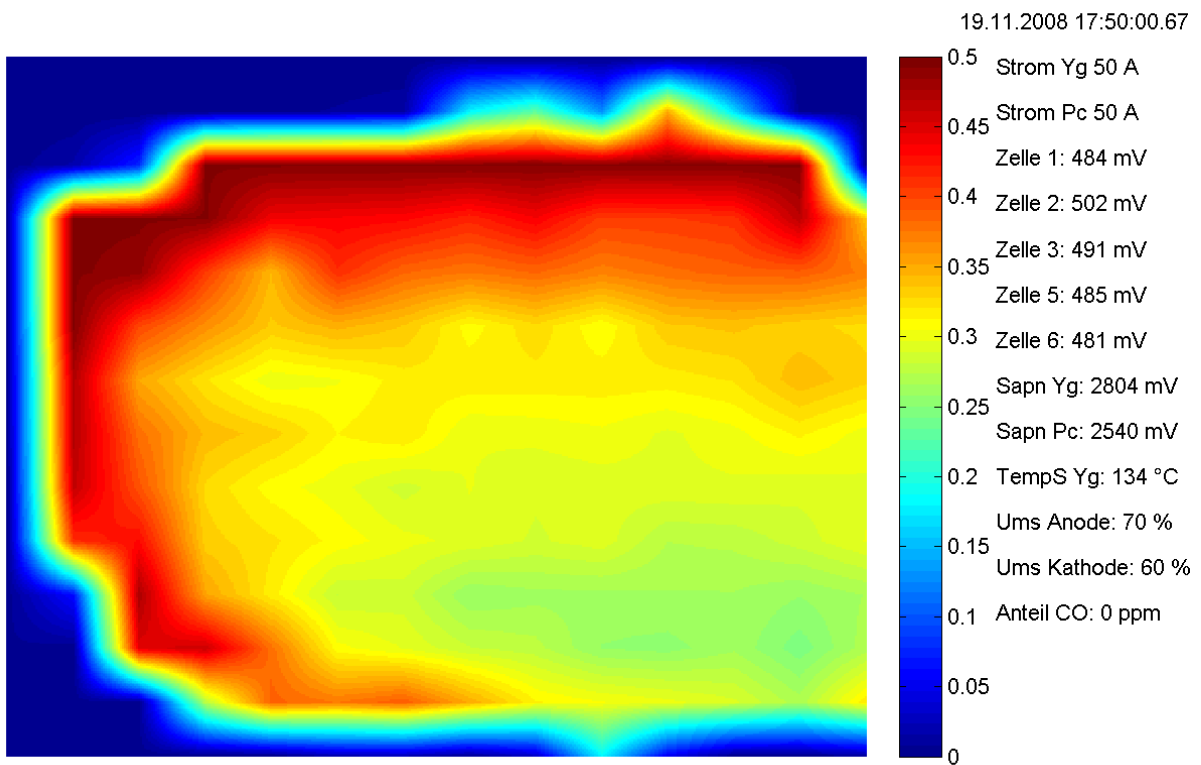


Abbildung 57: Ortsaufgelöste Stromdichteverteilung bei 0,5 A/cm² eines HT-PEMFC-Stacks mit 100 cm² Aktivfläche (Anode: H₂, Umsatzgrad 70 %, Kathode, Luft, Umsatzgrad: 60 bzw. 70 %)

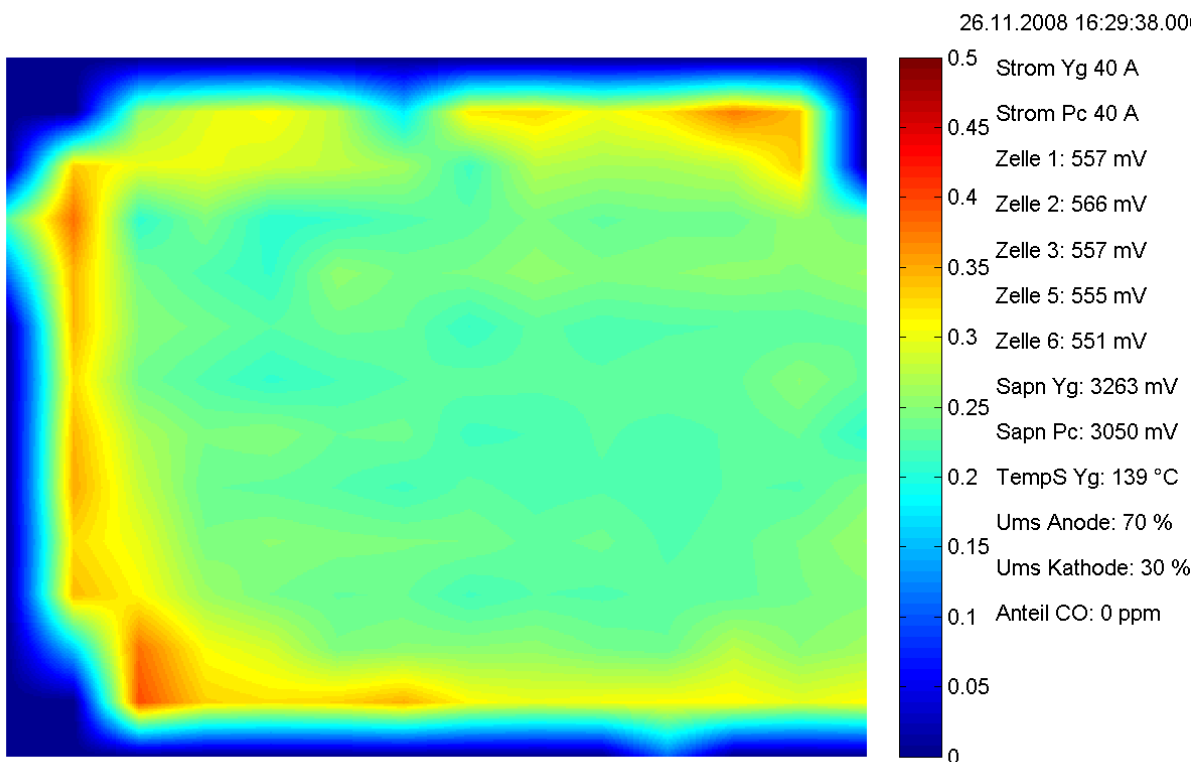
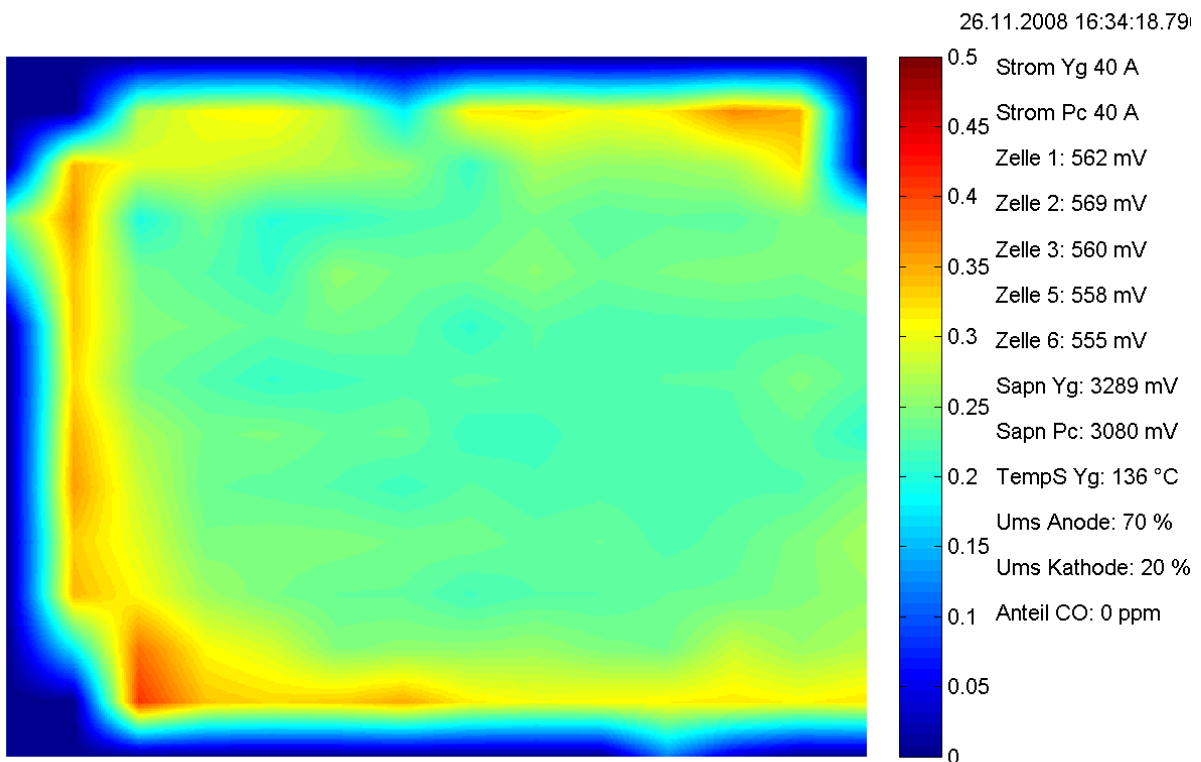


Abbildung 58: Ortsaufgelöste Stromdichteverteilung bei 0,4 A/cm² eines HT-PEMFC-Stacks mit 100 cm² Aktivfläche (Anode: H₂, Umsatzgrad 70 %, Kathode, Luft, Umsatzgrad: 20 bzw. 30 %)

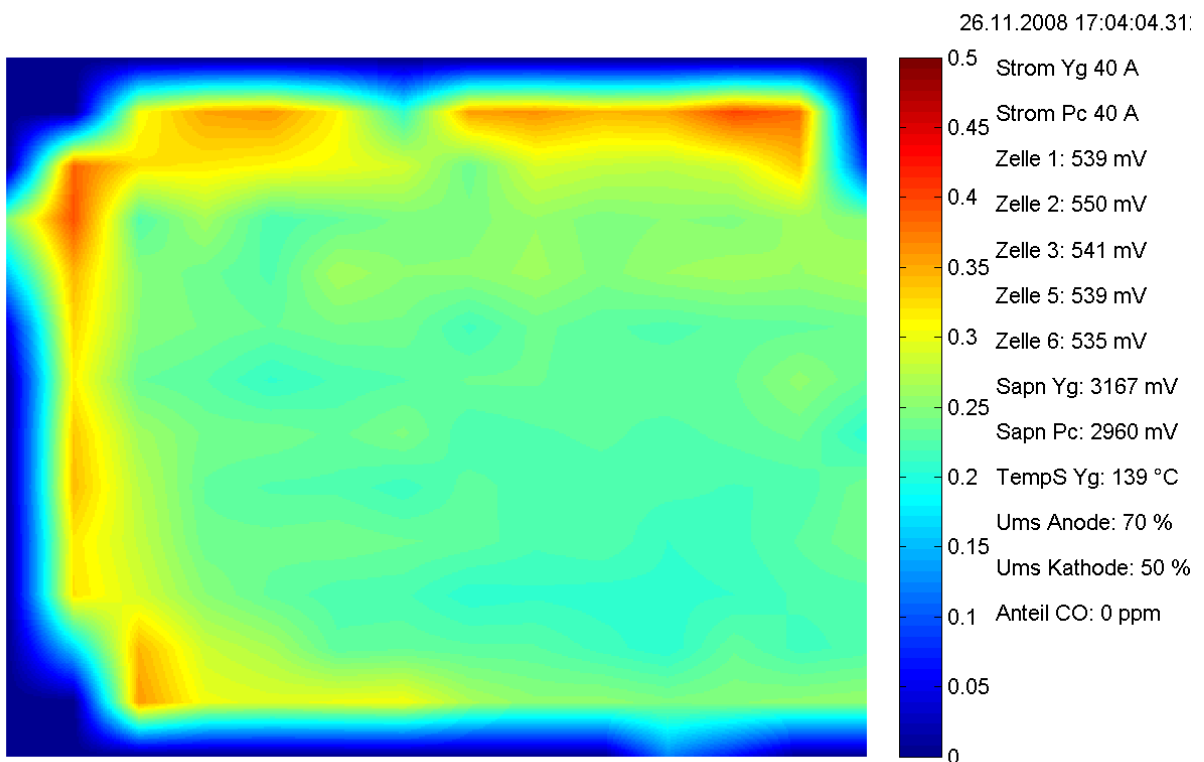
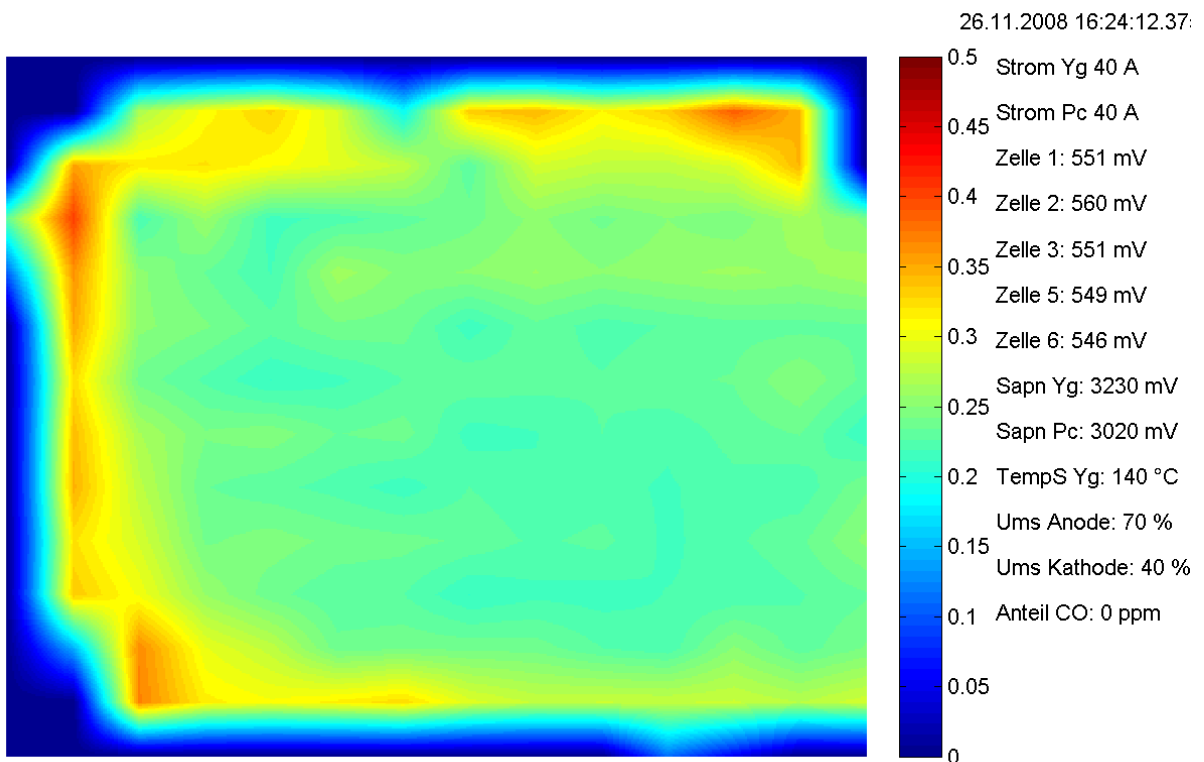


Abbildung 59: Ortsaufgelöste Stromdichteverteilung bei 0,4 A/cm² eines HT-PEMFC-Stacks mit 100 cm² Aktivfläche (Anode: H₂, Umsatzgrad 70 %, Kathode, Luft, Umsatzgrad: 40 bzw. 50 %)

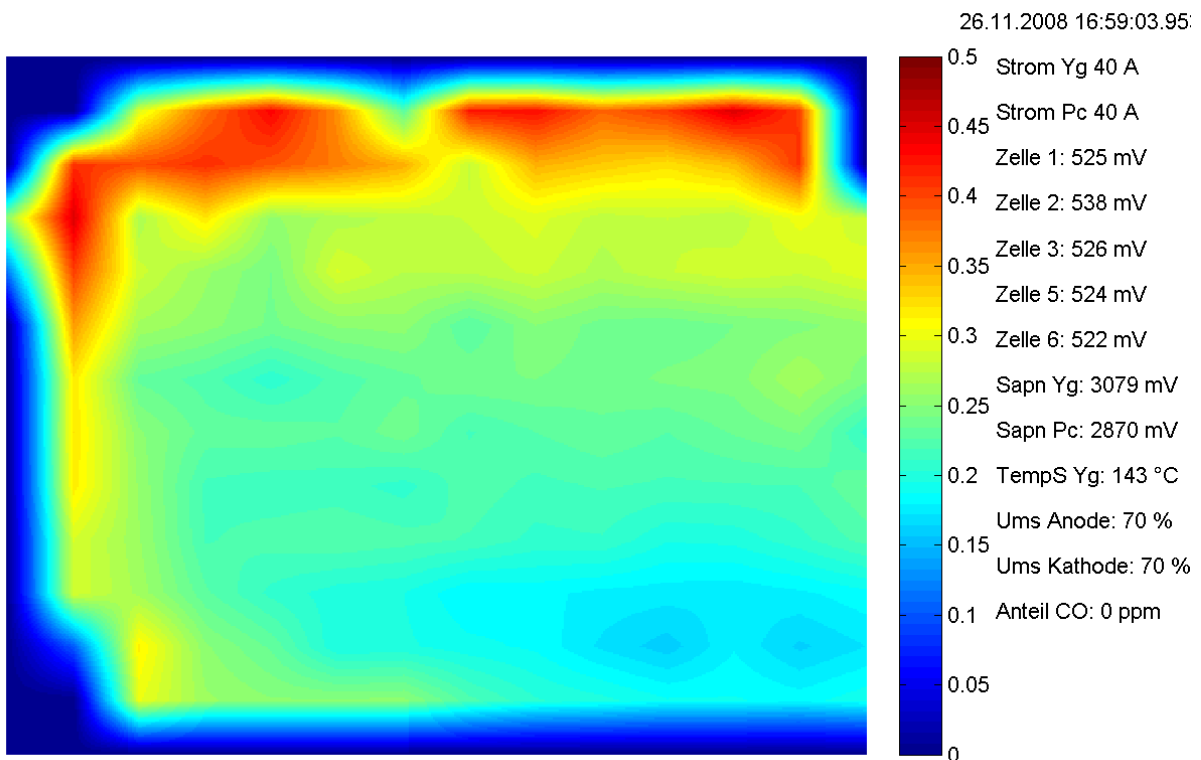
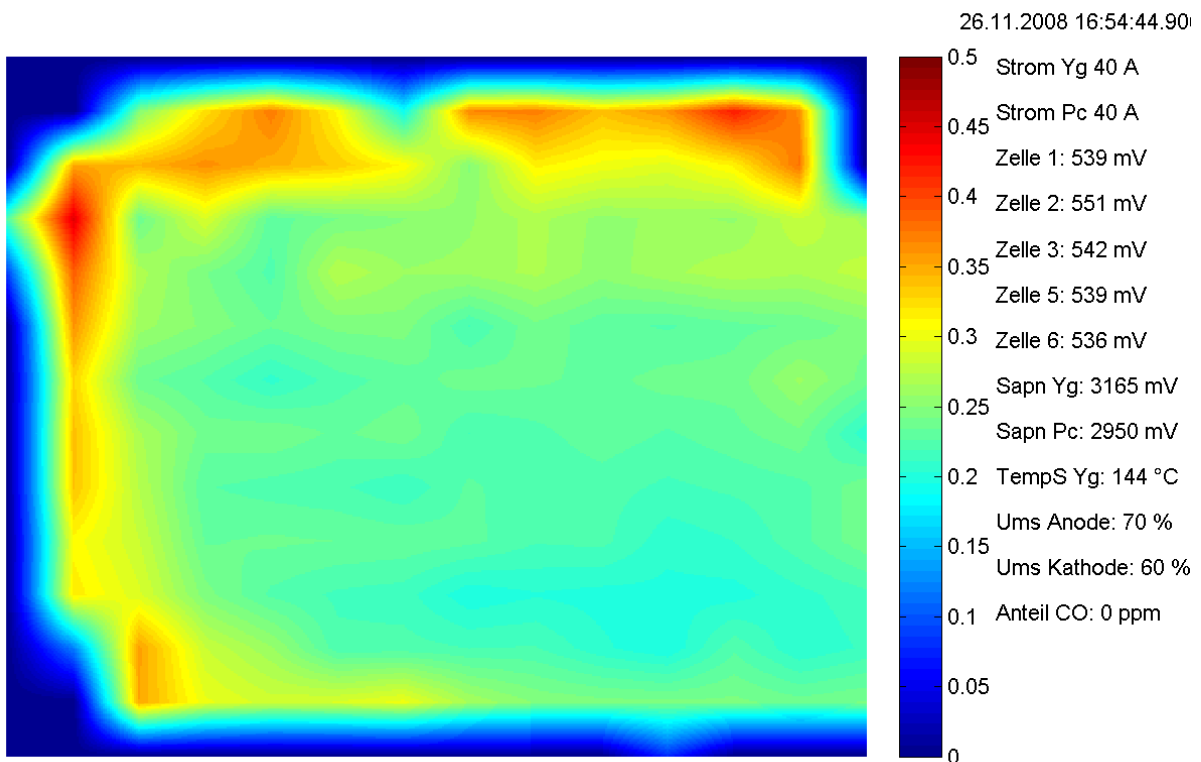


Abbildung 60: Ortsaufgelöste Stromdichteverteilung bei 0,4 A/cm² eines HT-PEMFC-Stacks mit 100 cm² Aktivfläche (Anode: H₂, Umsatzgrad 70 %, Kathode, Luft, Umsatzgrad: 60 bzw. 70 %)

3.10.3 Ergebnisse Zellcharakterisierung

Parallel zu der Aufnahme der orts aufgelösten Stromdichteverteilungen verwendeten Kennlinienfeld (s. Tabelle 2) wurden die Spannungs- und HF-Impedanzwerte des 6-Zell-Stacks aufgenommen. Die resultierenden Kennlinien sind vollständig in Anhang A wiedergegeben.

Es zeigt sich, dass neben den prinzipiell bekannten Abhängigkeiten der Zellspannung von der Zelltemperatur, den Umsatzgraden sowie dem CO-Gehalt eine erhebliche Wechselwirkung zwischen den anoden- und kathodenseitigen Betriebsparametern existiert. Exemplarisch ist in den folgenden Abbildungen die Abhängigkeit der Zellspannung vom anodenseitigen CO-Gehalt für verschiedene kathodenseitige Umsatzgrade wiedergegeben.

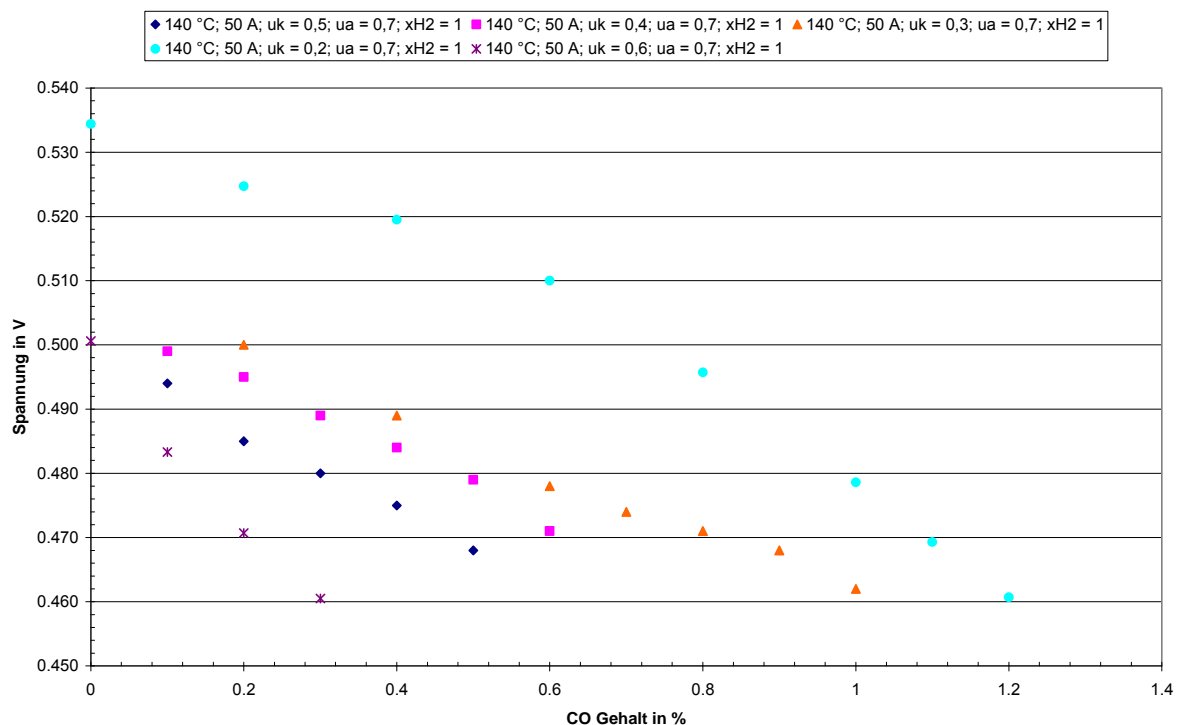


Abbildung 61: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)

(TStack = 140 C, I = 50 A, , Anode: H₂, X = 70 %, Kathode: Luft, X = 20 - 60 %)

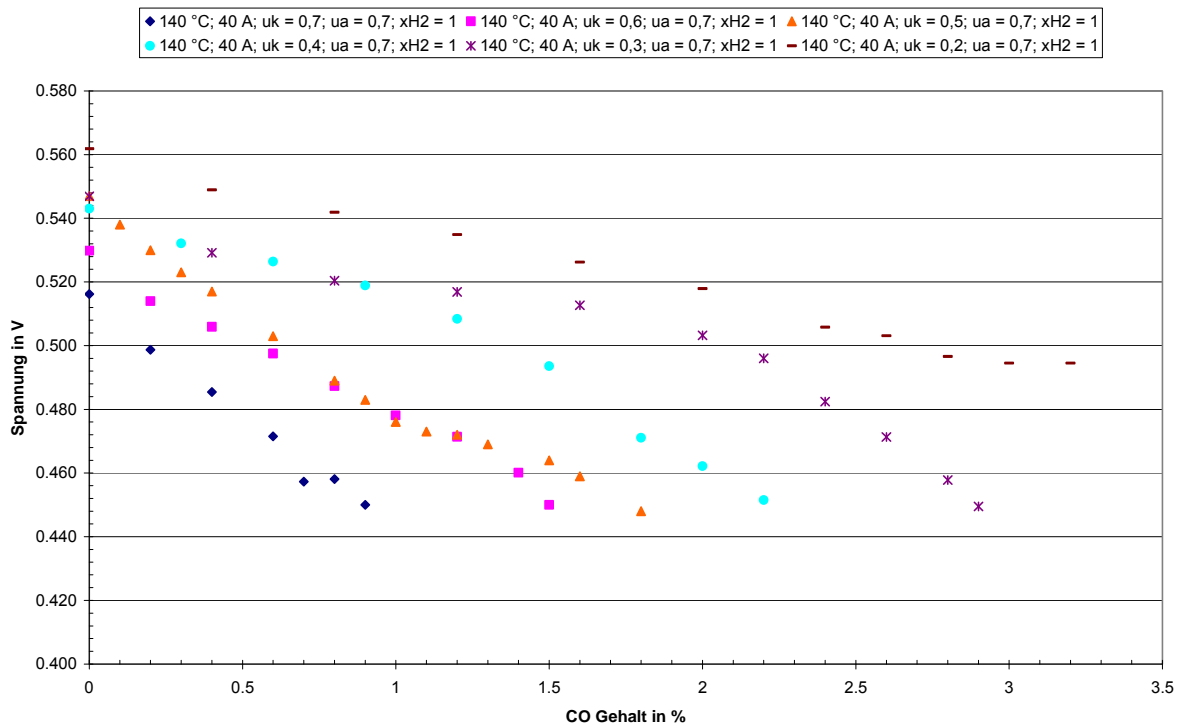


Abbildung 62: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140 C, I = 40 A, , Anode: H₂, X = 70 %, Kathode: Luft, X = 20 - 70 %)

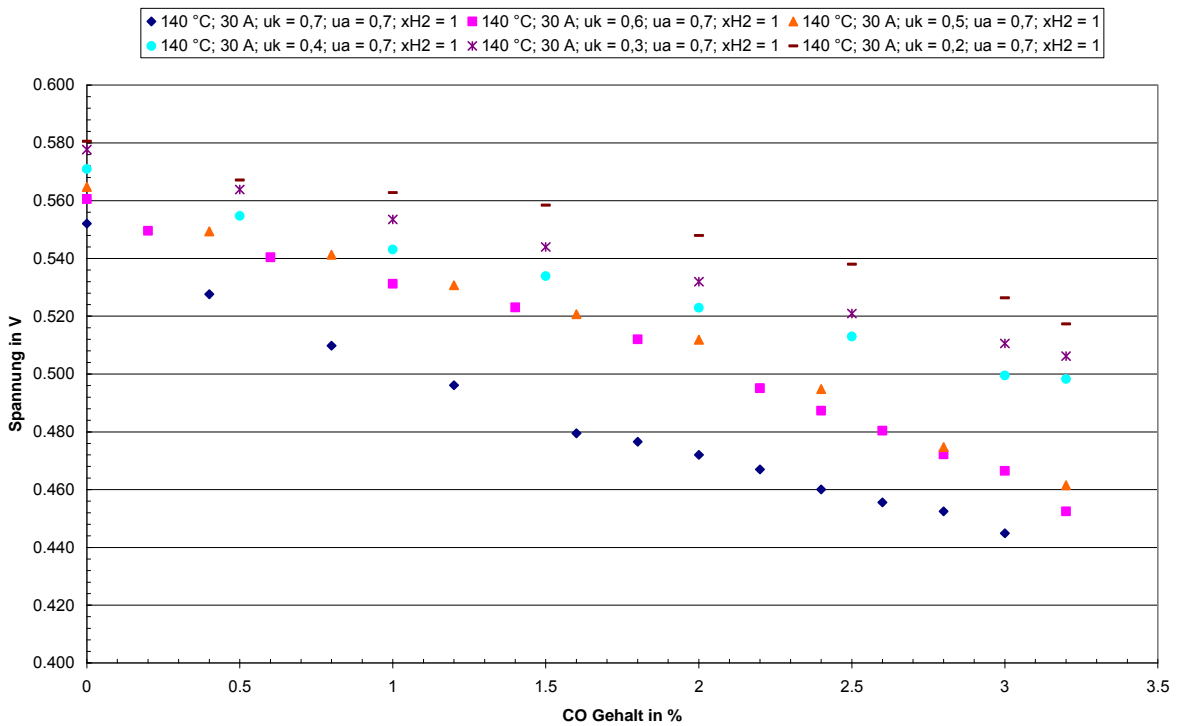


Abbildung 63: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140 C, I = 30 A, , Anode: H₂, X = 70 %, Kathode: Luft, X = 20 - 70 %)

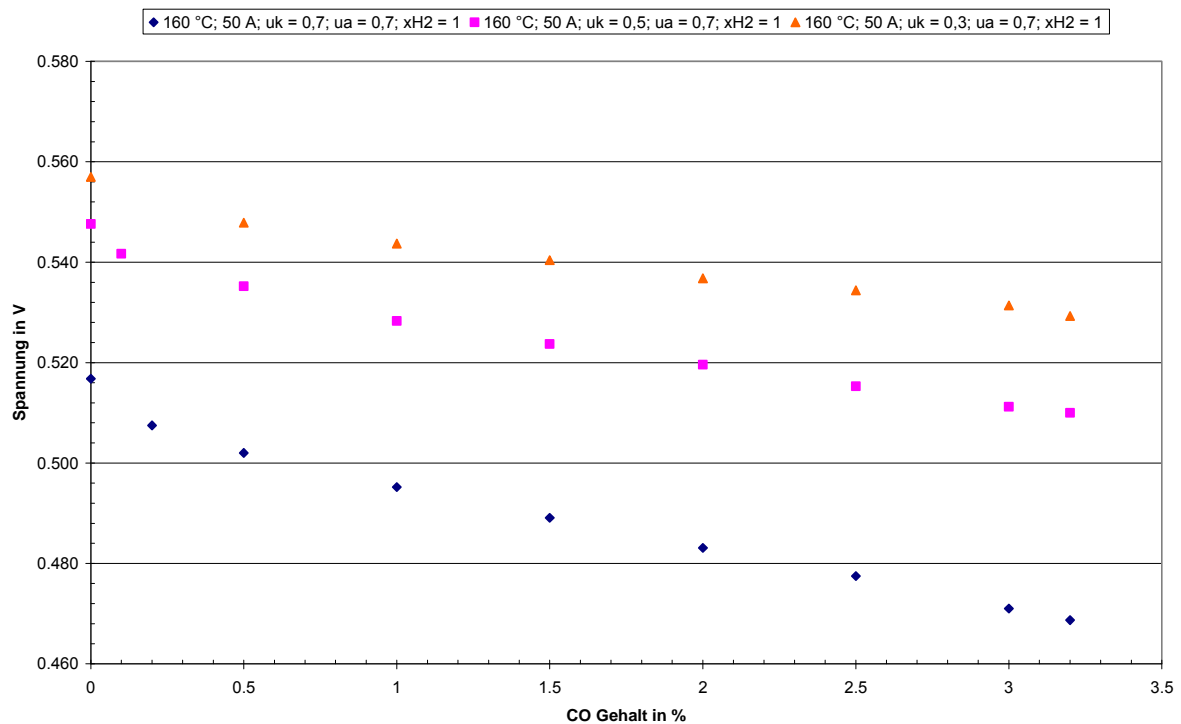


Abbildung 64: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)

(TStack = 160 C, I = 50 A, , Anode: H₂, X = 70 %, Kathode: Luft, X = 30 - 70 %)

Es zeigt sich, dass besonders bei Betriebstemperaturen unterhalb von 160 °C nicht nur das Spannungsniveau, sondern auch die Steigung des Spannungsabfalls als Funktion des CO-Gehalts wesentlich vom kathodenseitigen Umsatzgrad abhängt. Damit bietet sich als eine einfache Maßnahme zur Erhöhung der CO-Toleranz bei HT-PEMFC eine moderate Auslegung hinsichtlich des kathodenseitigen Umsatzgrades besonders bei An- und Abfahrvorgängen an.

Weiterhin ergibt sich aus den aufgenommenen Daten eine erhebliche Wechselwirkung zwischen dem anodenseitigen Inertgasgehalt und der resultierenden CO-Konzentrationsabhängigkeit von der Zellspannung, welche in den folgenden Diagrammen wiedergegeben ist.

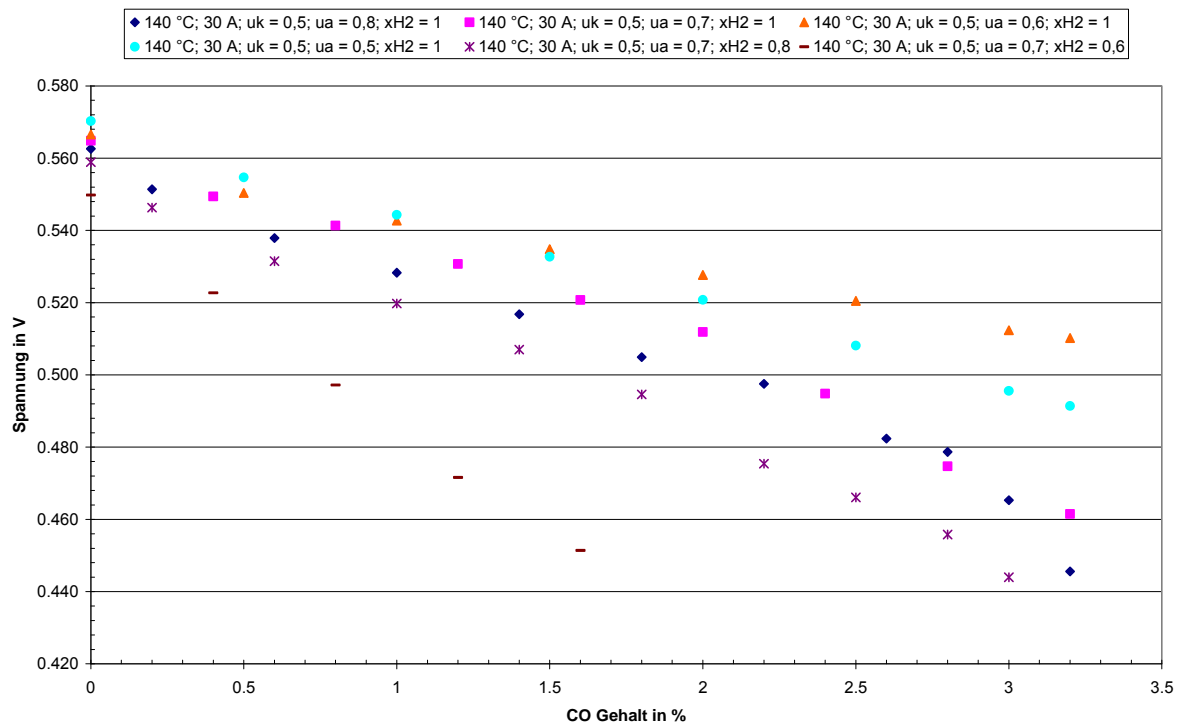


Abbildung 65: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140 C, I=30 A, Anode: 60-100% H₂, X=50-80%, Kathode: Luft, X=50%)

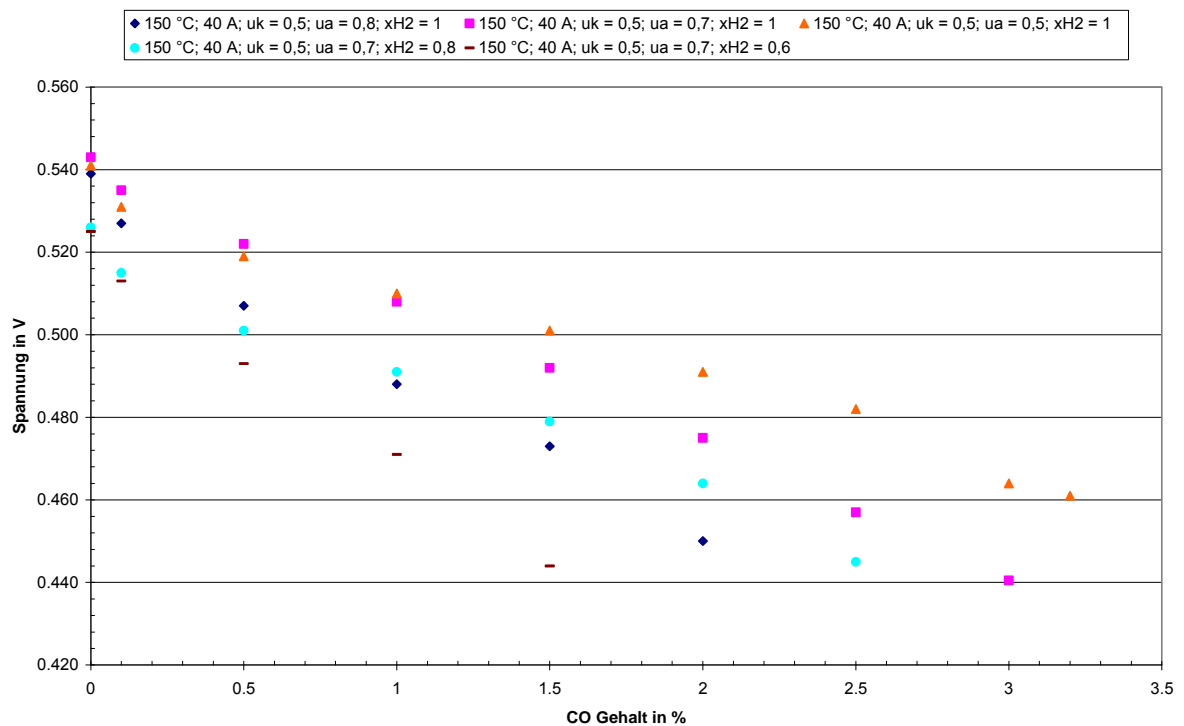


Abbildung 66: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 150 C, I=40 A, Anode: 60-100% H₂, X=50-80%, Kathode: Luft, X=50%)

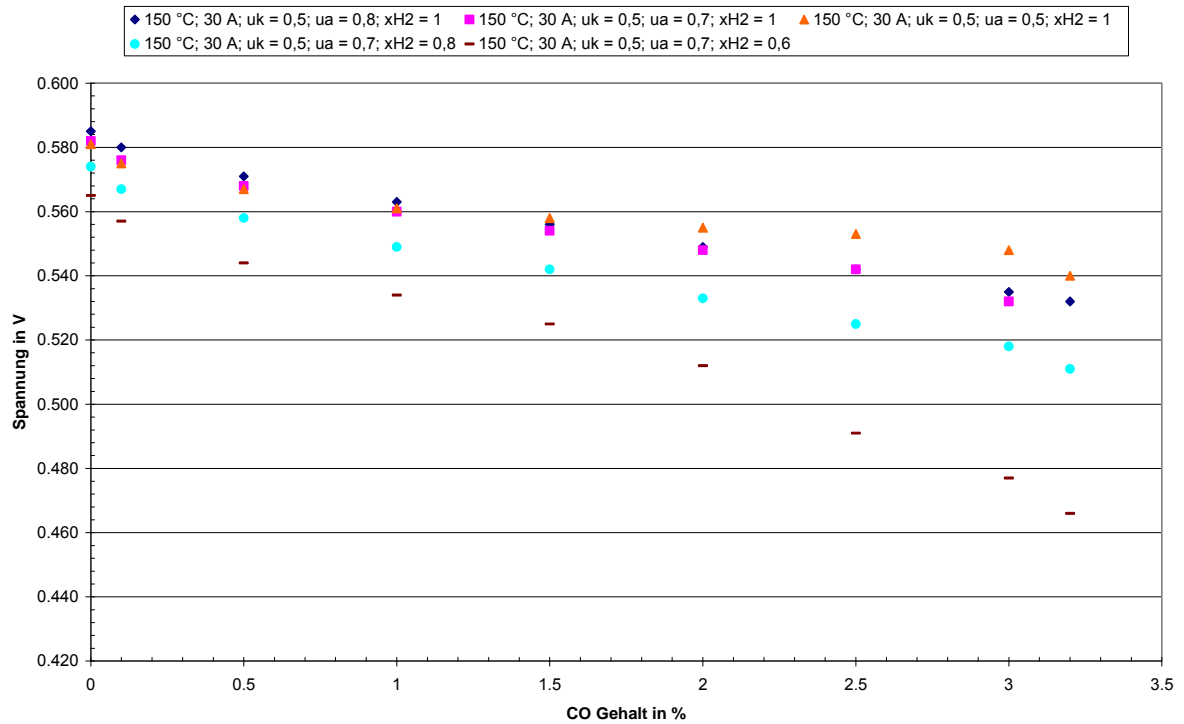


Abbildung 67: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 150 C, I=30 A, Anode: 60-100% H₂, X=50-80%, Kathode: Luft, X=50%)

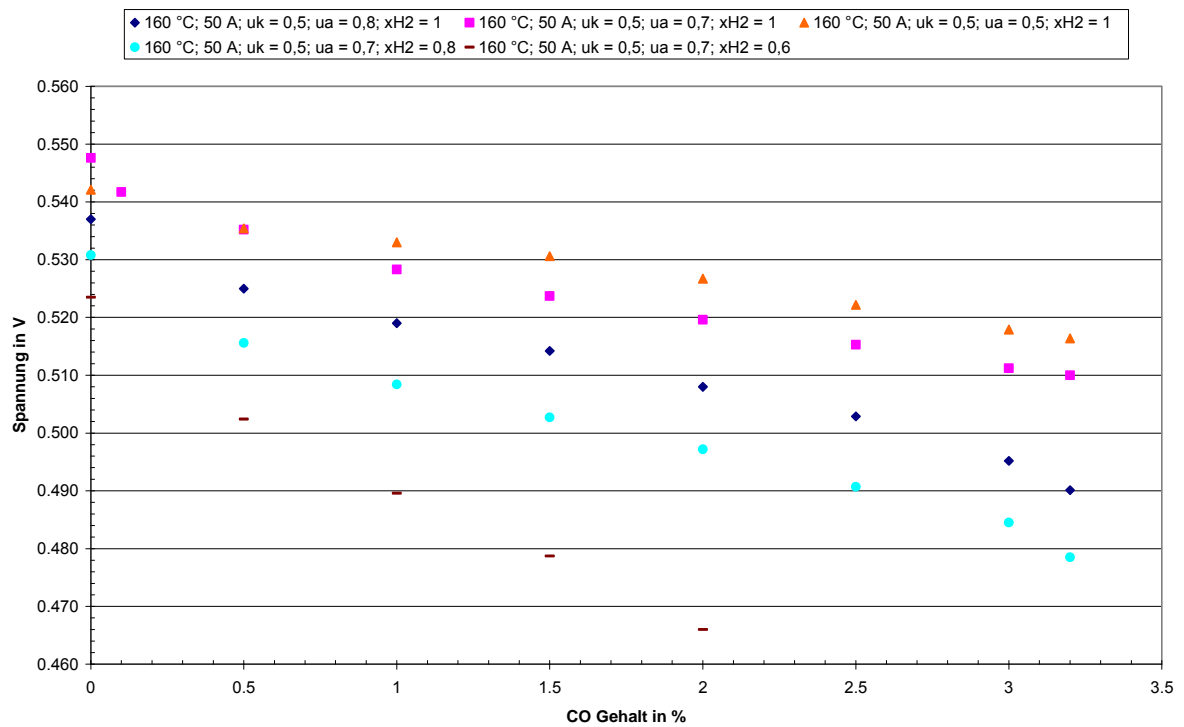


Abbildung 68: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 160 C, I=50 A, Anode: 60-100% H₂, X=50-80%, Kathode: Luft, X=50%)

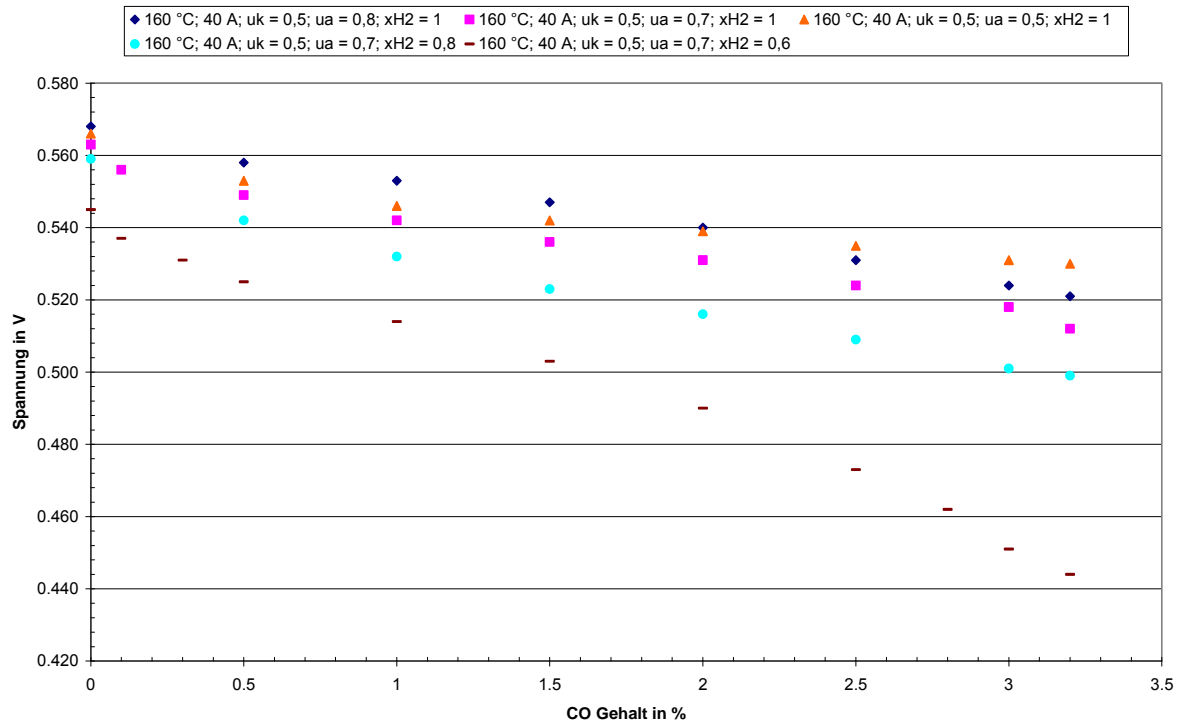


Abbildung 69: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 160 C, I=40 A, Anode: 60-100% H₂, X=50-80%, Kathode: Luft, X=50%)

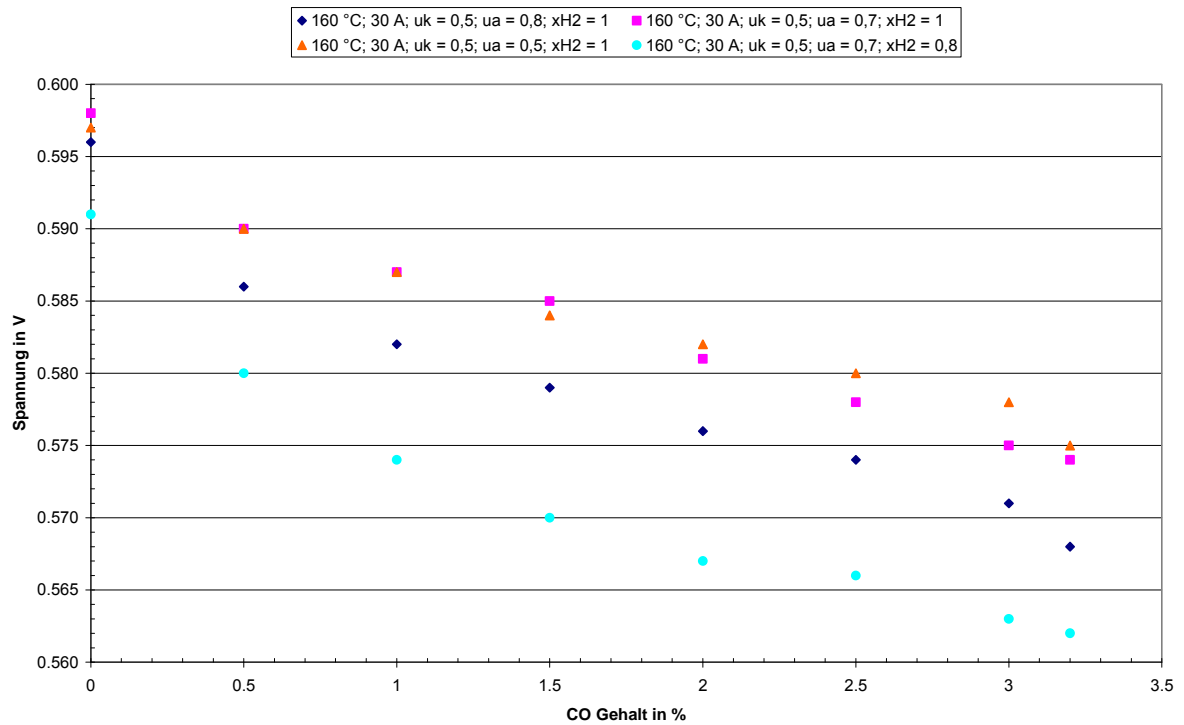


Abbildung 70: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 160 C, I=30 A, Anode: 80-100% H₂, X=50-80%, Kathode: Luft, X=50%)

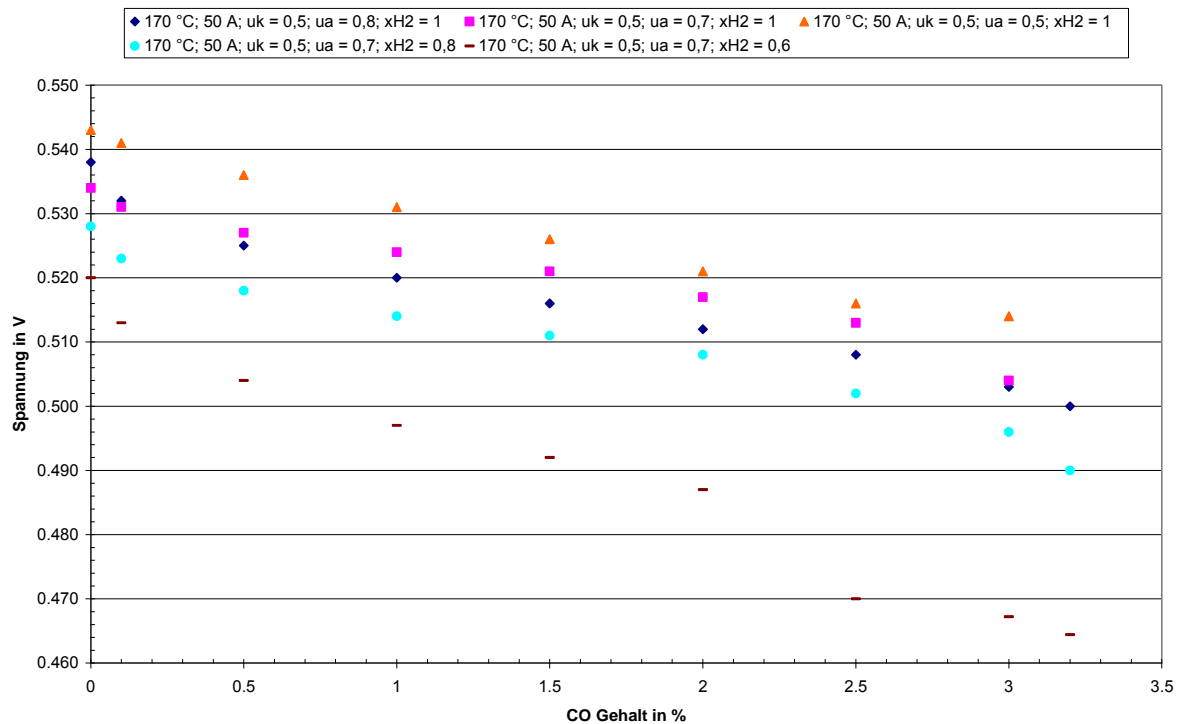


Abbildung 71: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 170 C, I=50 A, Anode: 60-100% H₂, X=50-80%, Kathode: Luft, X=50%)

Auch die Wechselwirkung zwischen dem anodenseitigen Inertgasgehalt und der resultierenden CO-Konzentrationsabhängigkeit von der Zellspannung ist bei Betriebstemperaturen von 160 °C oder höher deutlich niedriger ausgeprägt als bei verminderten Temperaturen.

Damit ist für schwach wasserstoffhaltige Gase (autothermes Reformate) die Wahl von Betriebstemperaturen von 160 °C oder mehr sowie die Entwicklung hochtemperaturbeständiger Komponenten zu empfehlen.

Die erarbeiteten umfangreichen Betriebsdaten stellen eine gute Ausgangsbasis für eine detaillierte Modellierung und Modellvalidierung von HT-PEMFC dar und können in einer Folgeaktivität zur Erstellung eines HT-PEMFC-Modells über weite Betriebsbereiche verwendet werden. Eine Integration dieser umfangreichen Messungen in das im Abschnitt 3.1.2.1 beschriebene HT-PEMFC-Modell konnte

aufgrund der Verfügbarkeit dieser Daten erst gegen Projektende nicht durchgeführt werden.

3.11 AP 3000 Auswertung und Dokumentation

Die Auswertung und Dokumentation der erzielten Ergebnisse ist mit diesem Abschlußbericht erfolgt. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgte im Rahmen der einzelnen Arbeitspakete unter besonderer Berücksichtigung des synoptischen Abgleichs zwischen experimentellen und Modellierungsergebnissen. Die erarbeiteten Ergebnisse wurden in wesentlichen Teilen veröffentlicht; die Publikationen können dem Literaturverzeichnis entnommen werden.

4 Projektmanagement

4.1 Soll / Ist – Vergleich (Zeitplan, Projektziele)

Insgesamt wurden die Projektziele praktisch vollständig erreicht. Sofern in einzelnen Projektteilen Aktivitäten (z.B. Modellierung der Anpresskraftverteilung) nicht durchgeführt werden konnten, sind zusätzliche sich im Laufe des Projekts als praxisrelevant herausstellende Aktivitäten (z.B. Modellierung des HT-PEM-Wasserhaushalts unter Anfahrbedingungen) hinzugekommen, so dass insgesamt eine vollständige Erfüllung der Projektziele festgestellt werden kann.

Bedingt durch Verzögerungen in der verfügbaren Fräskapazität konnte der 24-zellige Stack mit externer Kühlung nicht im ursprünglich geplanten Zeitrahmen hergestellt werden. Die erteilte Verlängerung des Projekts bis zum 30.06.09 hat die Fertigstellung und erste Charakterisierung des 24-zelligen Stacks im Projektzeitraum ermöglicht.

5 Ausblick

Aus den durchgeführten Messungen der orts aufgelösten Stromdichteverteilung ergibt sich die Relevanz dieser Methode für die Diagnose des Stackzustandes. Es wäre daher zielführend, dieses Vorhaben in einer Folgeaktivität unter Verfeinerung der Messmethodik weiterzuverfolgen. Auf der Ebene der Hardwareentwicklung und –qualifizierung erscheint es sinnvoll, das Thema „Langzeitbeständigkeit von Werkstoffen“, speziell der Dichtungen und der Bipolarplatten noch detaillierter anzugehen.

6 Literatur

- /1/ Entwicklung, Bau, Betrieb und Simulation eines 1 kW-HT-PEMFC-Stacks, Zwischenbericht B1 des ZSW, 22.06.2007
- /2/ J. Scholta, W. Zhang, L. Jörissen, W. Lehnert, Conceptual design for an externally cooled HT-PEMFC stack, Poster und Extended Abstract, 2007 Fuel Cell Seminar & Exposition, San Antonio (TX), Oct. 15-19, 2007 (CD-Version)
- /3/ J. Scholta, W. Zhang, L. Jörissen, W. Lehnert, Conceptual design for an externally cooled HT-PEMFC stack, 10.1149/1.2921538, ECS Transactions, 12 (1) 113-118 (2008)
- /4/ J. Scholta, M. Messerschmidt, L. Jörissen, Ch. Hartnig, Externally cooled high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell stack, Journal of Power Sources (190) 1, 2008, 83-85, doi:10.1016/j.jpowsour.2008.10.124
- /5/ J. Scholta, R. Kuhn, S. Wazlawik, L. Jörissen, Startup-Procedures for a HT-PEMFC Stack, ECS Trans. 2009 (17) 1, 325-333
- /6/ J. Scholta, G. Escher, W. Zhang, L. Küppers, L. Jörissen, W. Lehnert, Investigation on the influence of channel geometries on PEMFC performance, Journal of Power Sources 155 (1), 2006, 66-71
- /7/ J. Scholta, F. Häußler, W. Zhang, L. Küppers, L. Jörissen, W. Lehnert, Development of a stack having an optimized flow field structure with low cross transport effects, Journal of Power Sources 155 (1), 2006, 60-65
- /8/ Dr. C. Henschel, MEA Handbook Celltec P 1000, June 2006, Industriepark Hoechst, 65926 Frankfurt/M.
- /9/ Schunk Datenblatt Werkstoff FU 4369 HT
- /10/ Th. J. Schmidt, ECS Trans 1 (8) 2006, 19-31
- /11/ J. Scholta, B. Rohland: Operation of a 2 kW PAFC Demonstration Unit And Investigation of the Heat Conducted Operation Mode, Proc. 7th Ann. Meeting of the Canadian Hydrogen Assc., 5th - 7th June, 1995, pp.161-9
- /12/ C. Wannek et al., Fuel Cells 2 (2008), 87-95
- /13/ J. Scholta, N. Berg, P. Wilde, L. Jörissen, J. Garche, J. Power Sources 127 (2004) 206–212
- /14/ D.I. MacDonald, J.R. Boyack, J. Chem. Eng. Data 14(1969), 380-4

Anhang A

Vollständige Parameterdaten aus der Vermessung der HT-PEMFC

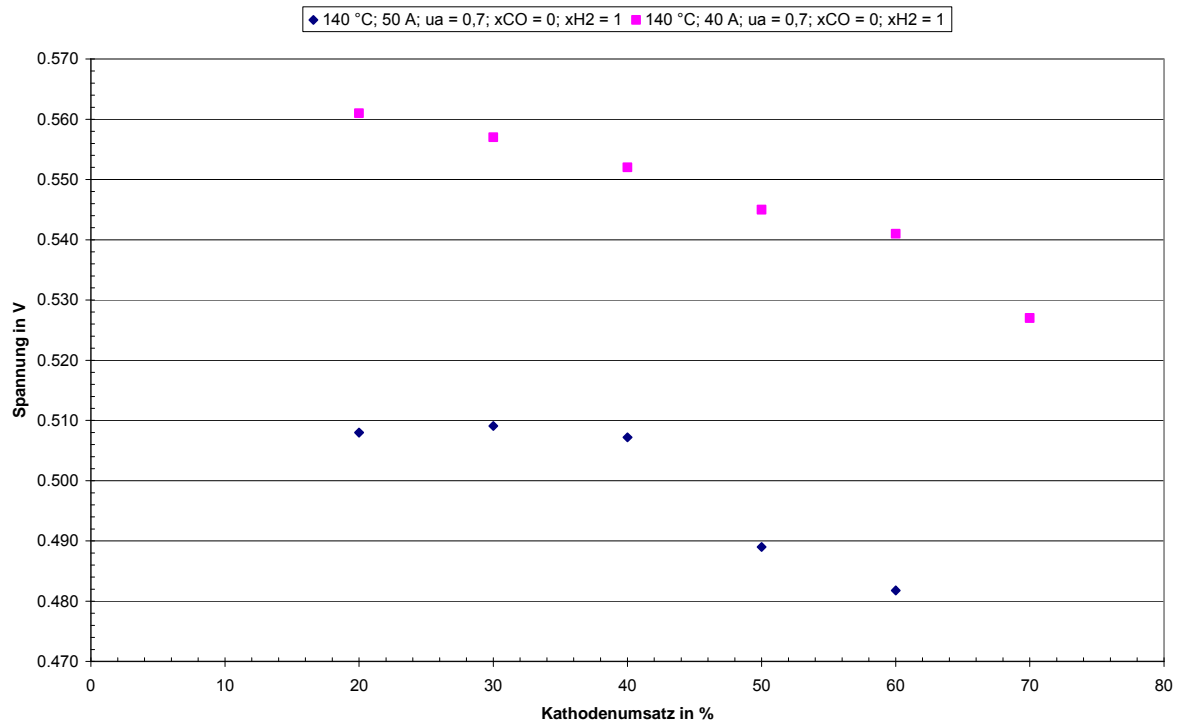


Abbildung 72: Kathoden-Umsatzkennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)

($T_{Stack} = 140\text{ °C}$, $I = 40$ und 50 A , Anode: H_2 , 70 % Umsatzgrad)

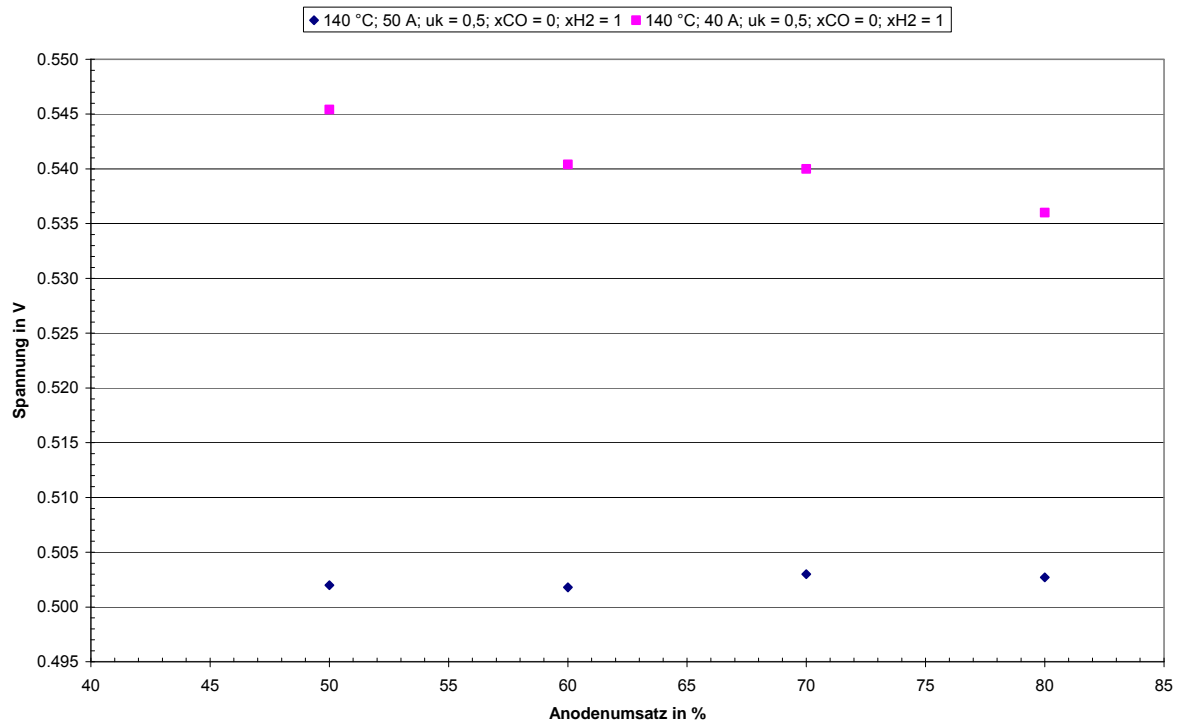


Abbildung 73: Anoden-Umsatzkennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)

($T_{Stack} = 140\text{ °C}$, $I = 40$ und 50 A , Kathode: Luft, 50 % Umsatzgrad)

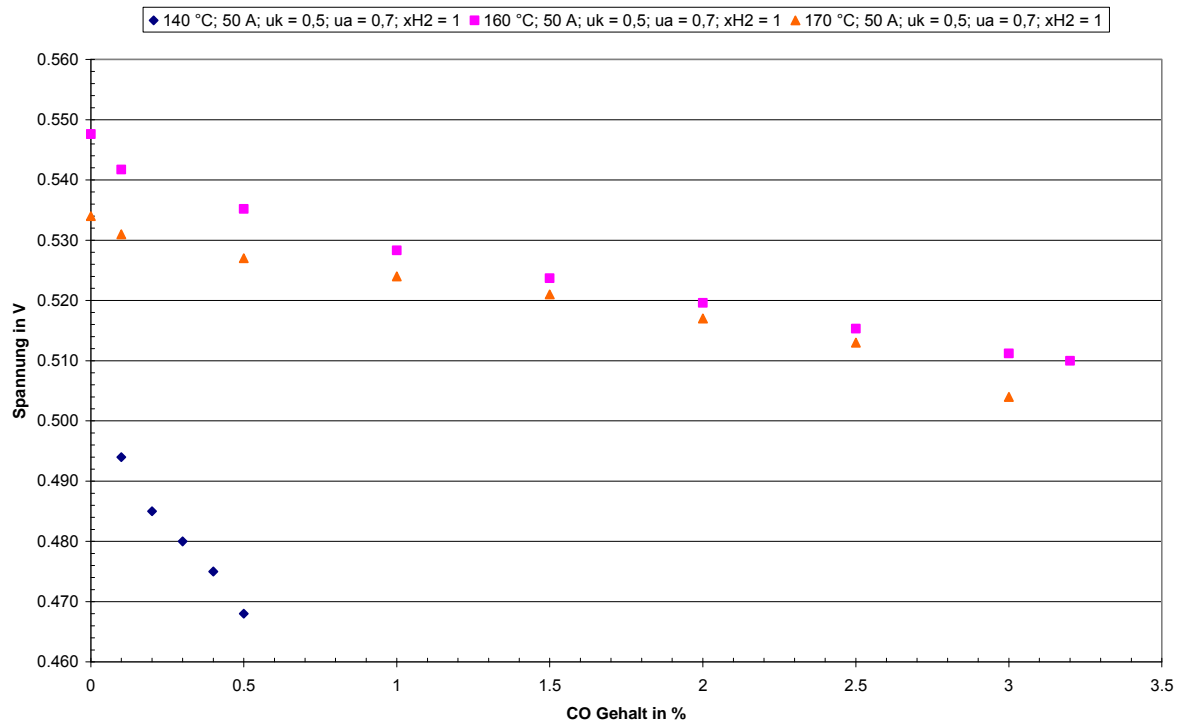


Abbildung 74: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140 -170°C, I = 50 A, , Anode: H₂, X = 70 %, Kathode: Luft, X = 50 %)

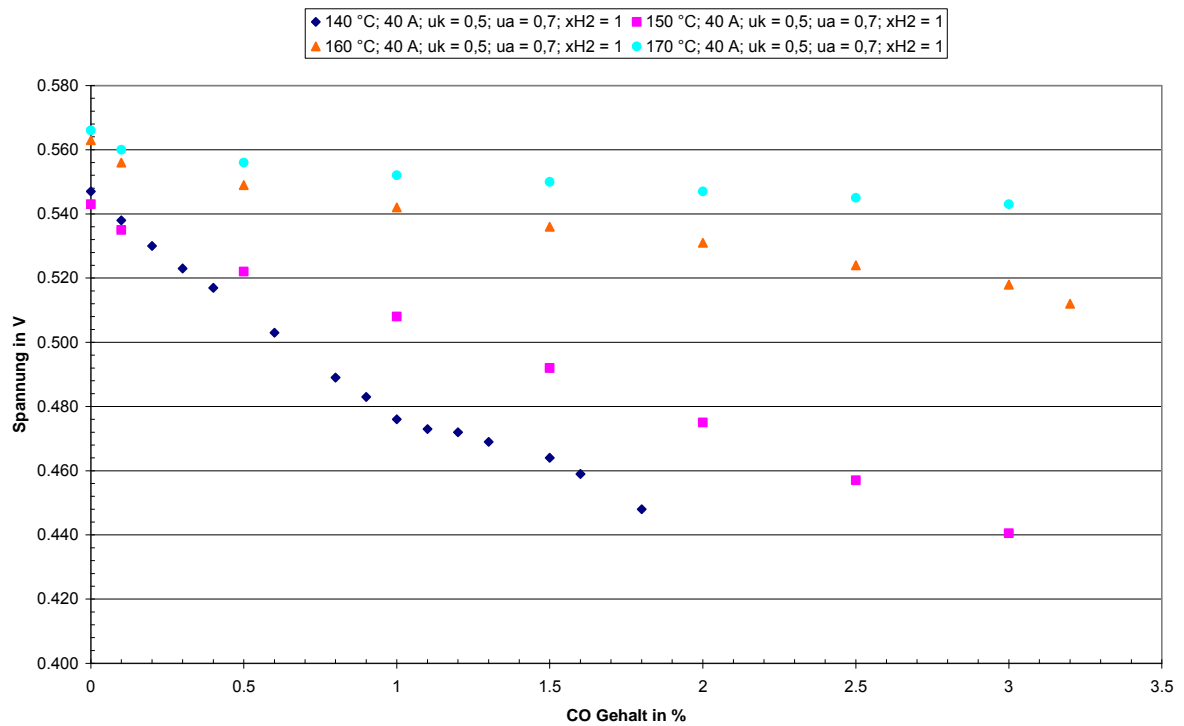


Abbildung 75: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140 -170°C, I = 40 A, , Anode: H₂, X = 70 %, Kathode: Luft, X = 50 %)

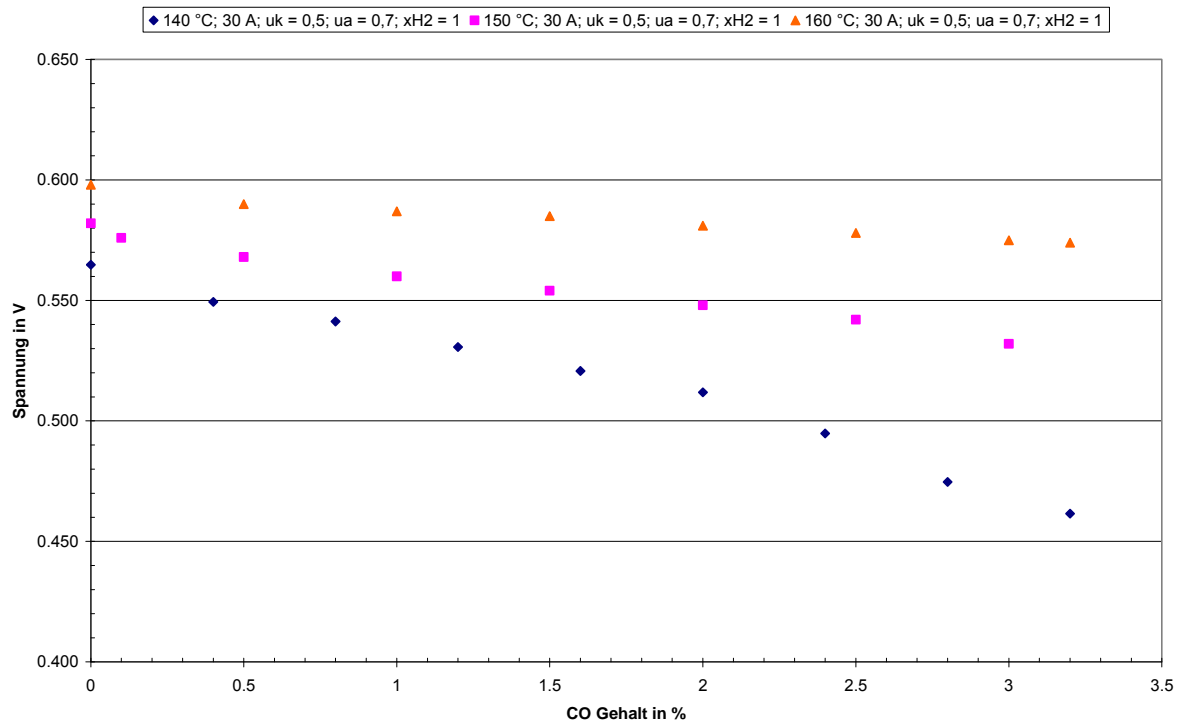


Abbildung 76: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140 -160°C, I = 30 A, , Anode: H₂, X = 70 %, Kathode: Luft, X = 50 %)

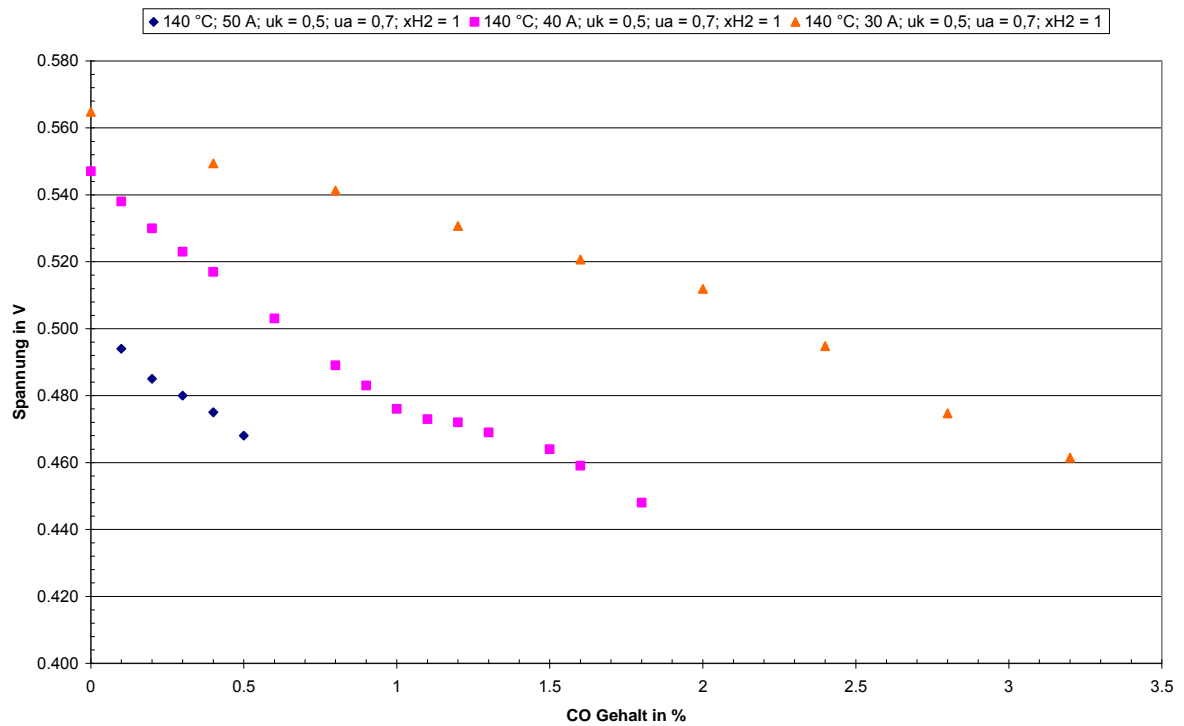


Abbildung 77: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140 C, I = 30 – 50 A, , Anode: H₂, X = 70 %, Kathode: Luft, X = 50 %)

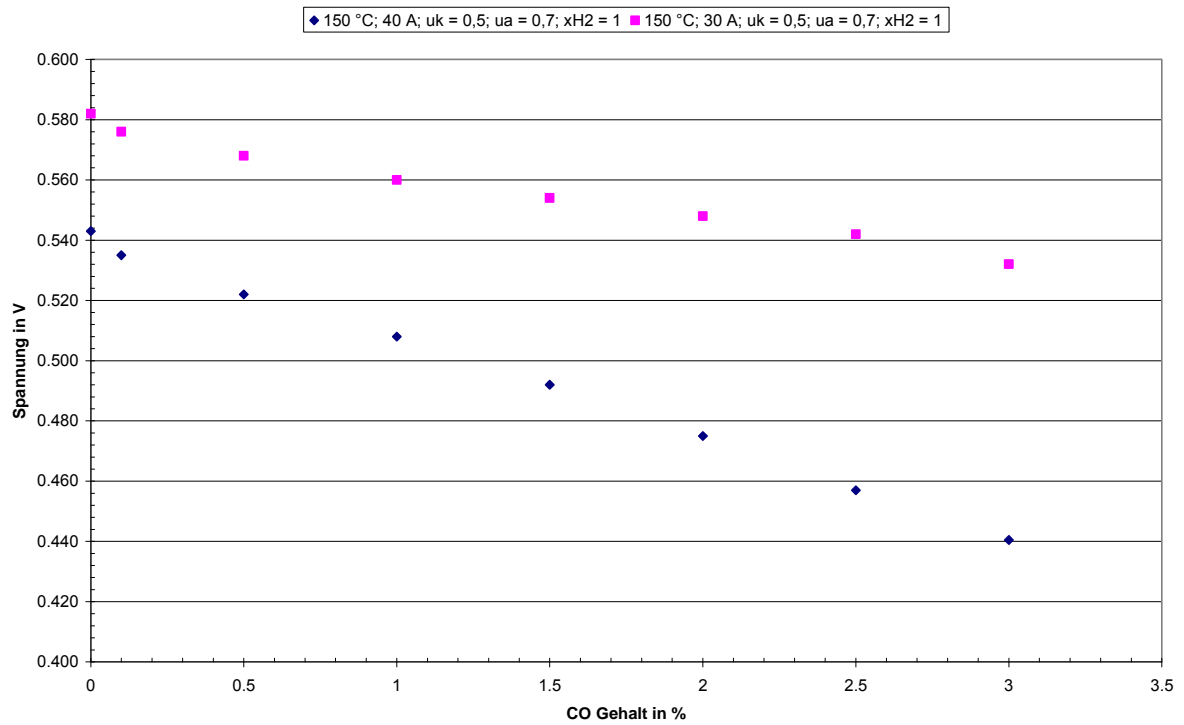


Abbildung 78: Spannung-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 150 C, I = 30 – 40 A, , Anode: H₂, X = 70 %, Kathode: Luft, X = 50 %)

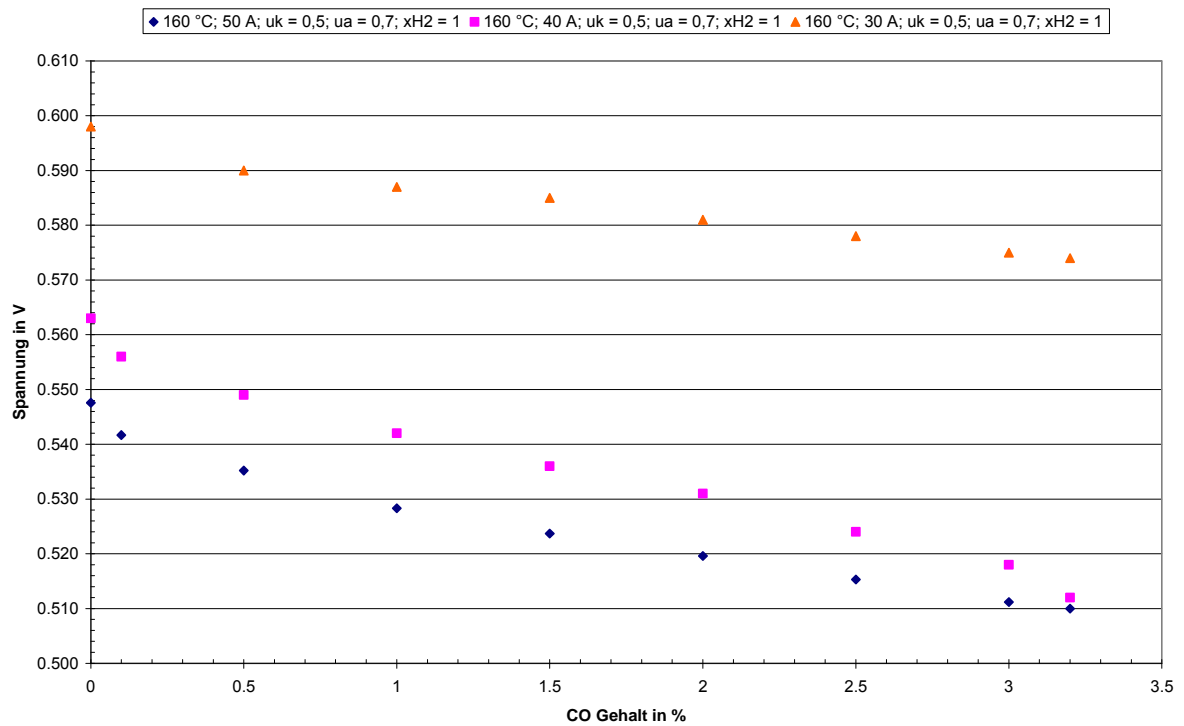


Abbildung 79: Spannung-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 160 C, I = 30 – 50 A, , Anode: H₂, X = 70 %, Kathode: Luft, X = 50 %)

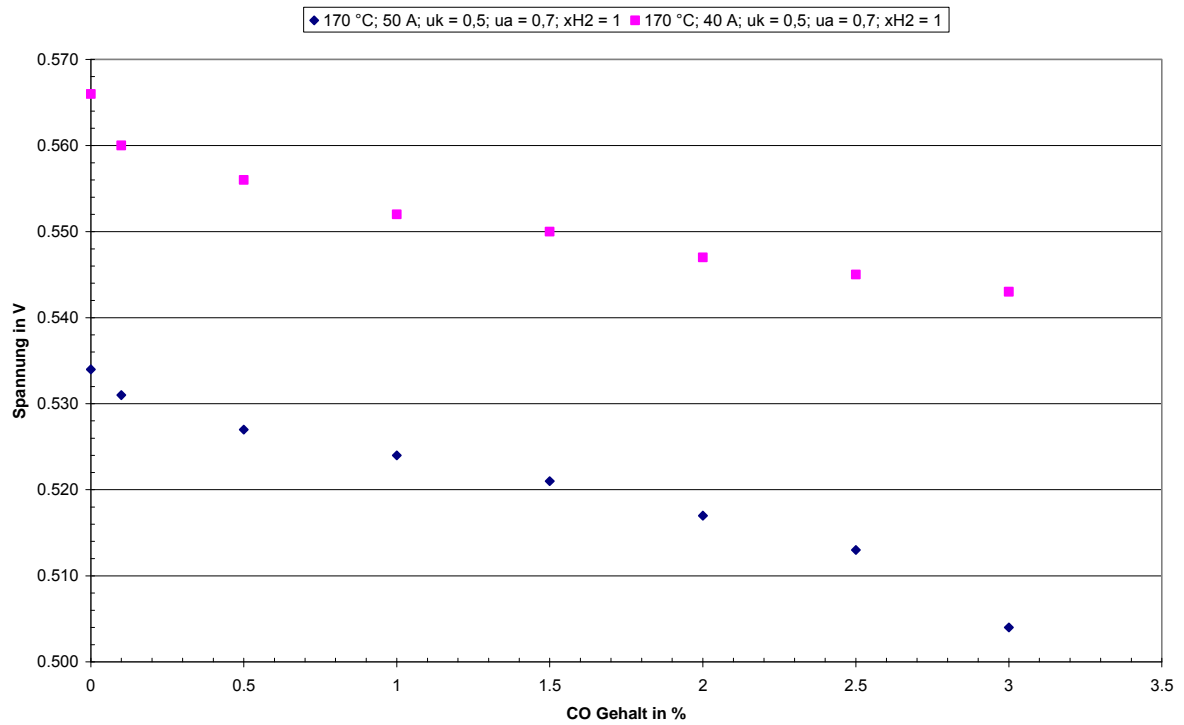


Abbildung 80: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 170 C, I = 40 – 50 A, , Anode: H₂, X = 70 %, Kathode: Luft, X = 50 %)

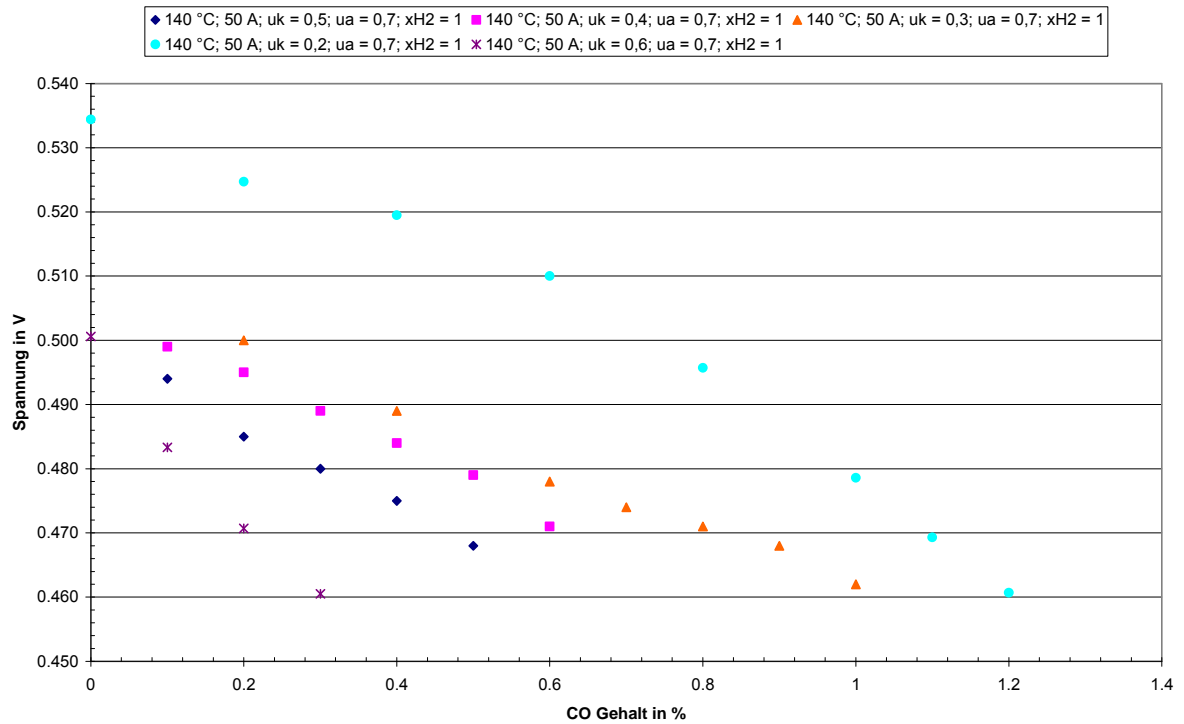


Abbildung 81: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140 C, I = 50 A, , Anode: H₂, X = 70 %, Kathode: Luft, X = 20 - 60 %)

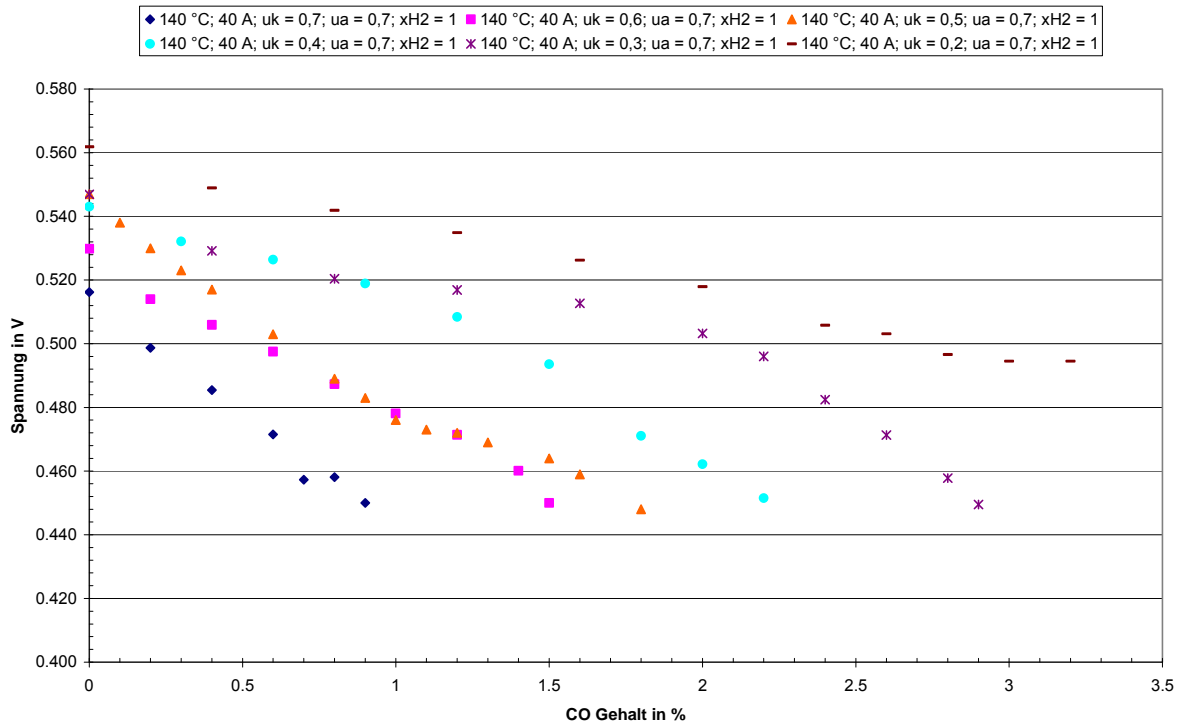


Abbildung 82: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140 C, I = 40 A, , Anode: H₂, X = 70 %, Kathode: Luft, X = 20 - 70 %)

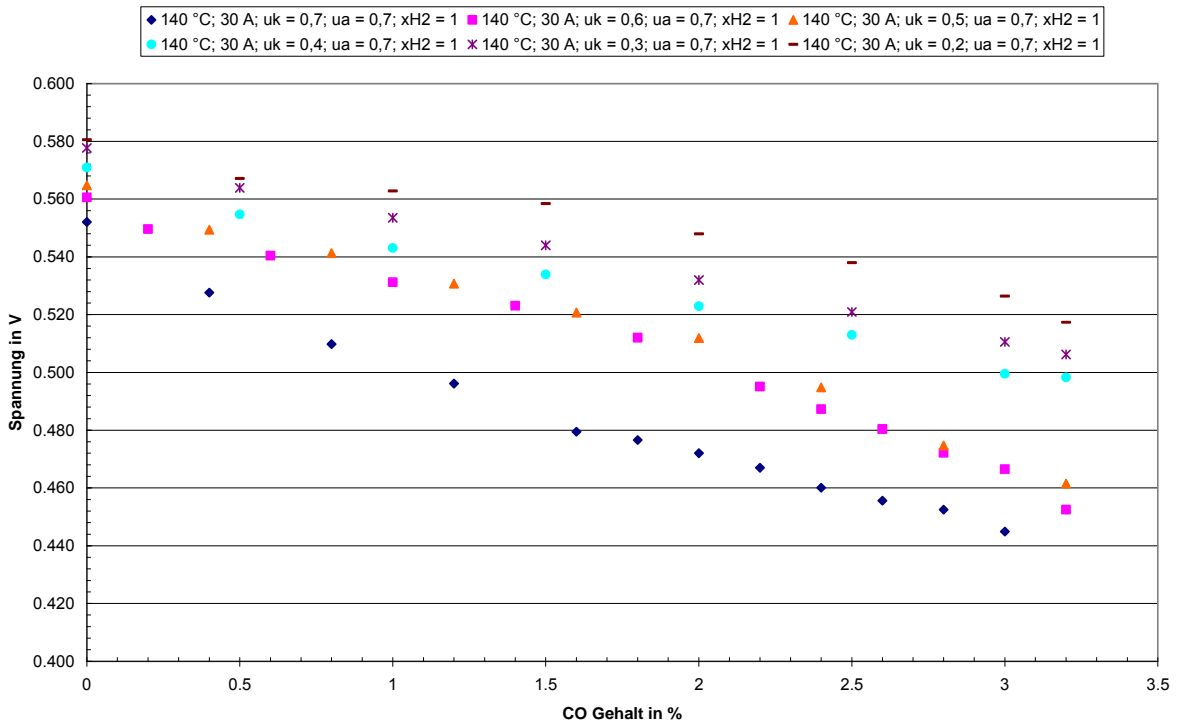


Abbildung 83: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140 C, I = 30 A, , Anode: H₂, X = 70 %, Kathode: Luft, X = 20 - 70 %)

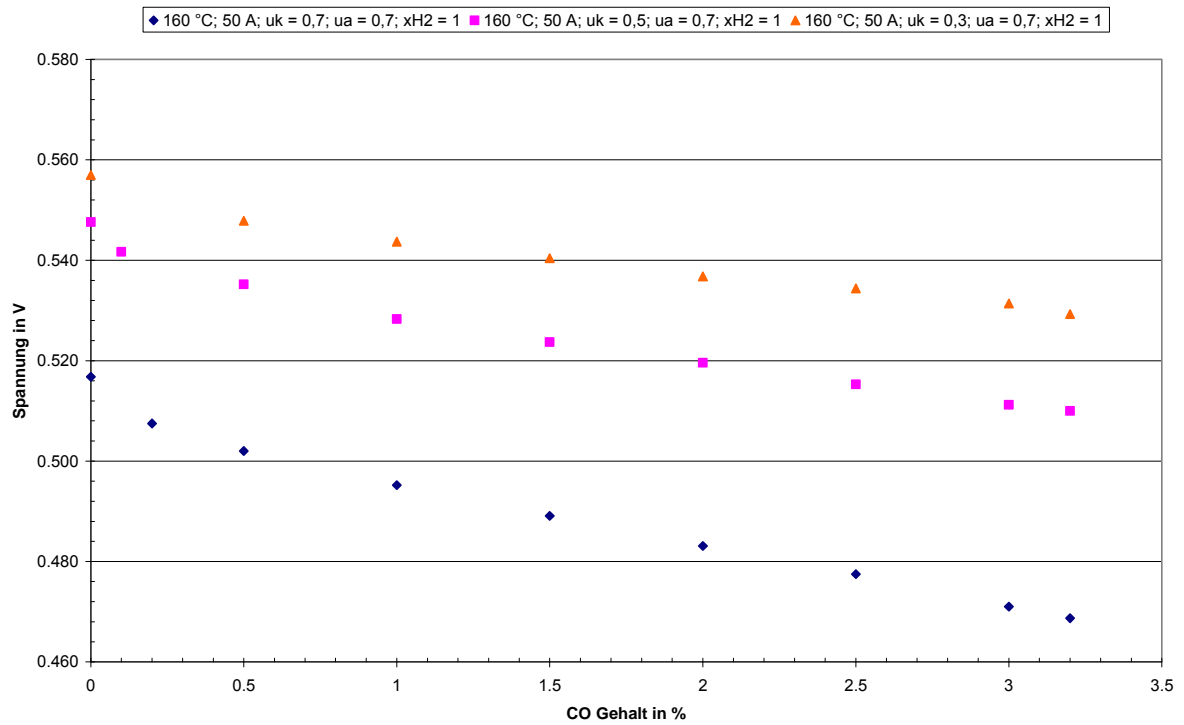


Abbildung 84: Spannung-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 160 C, I = 50 A, , Anode: H₂, X = 70 %, Kathode: Luft, X = 30 - 70 %)

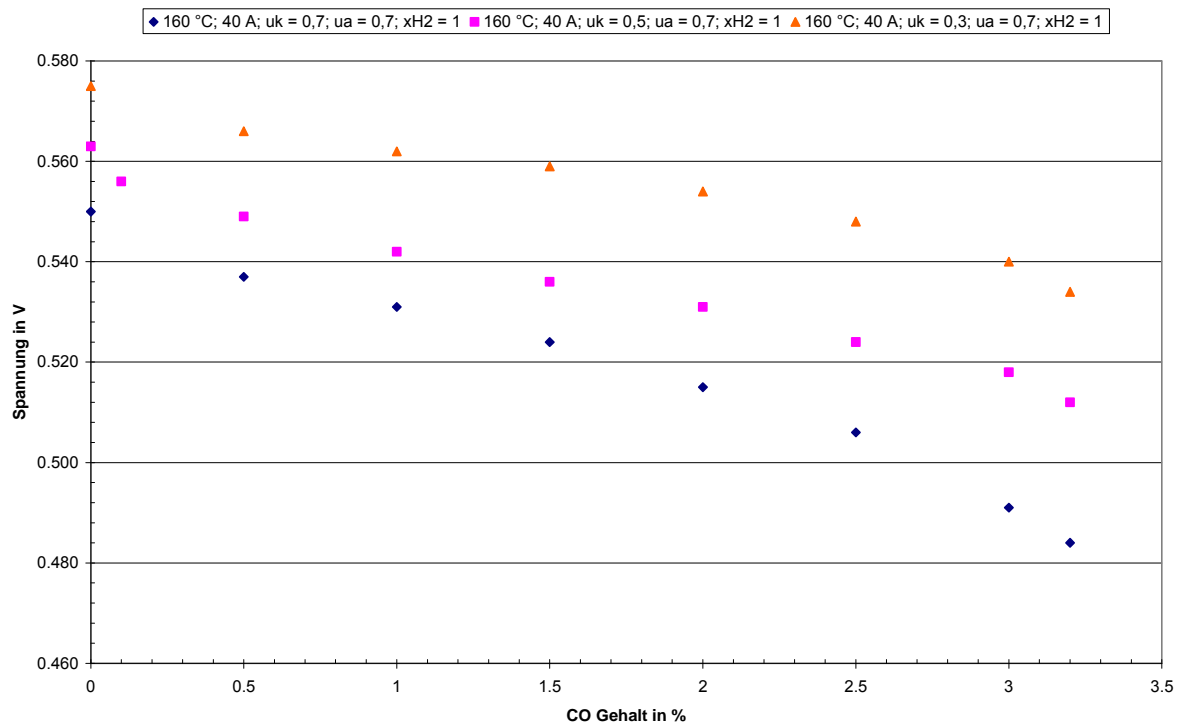


Abbildung 85: Spannung-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 160 C, I = 50 A, , Anode: H₂, X = 70 %, Kathode: Luft, X = 30 - 70 %)

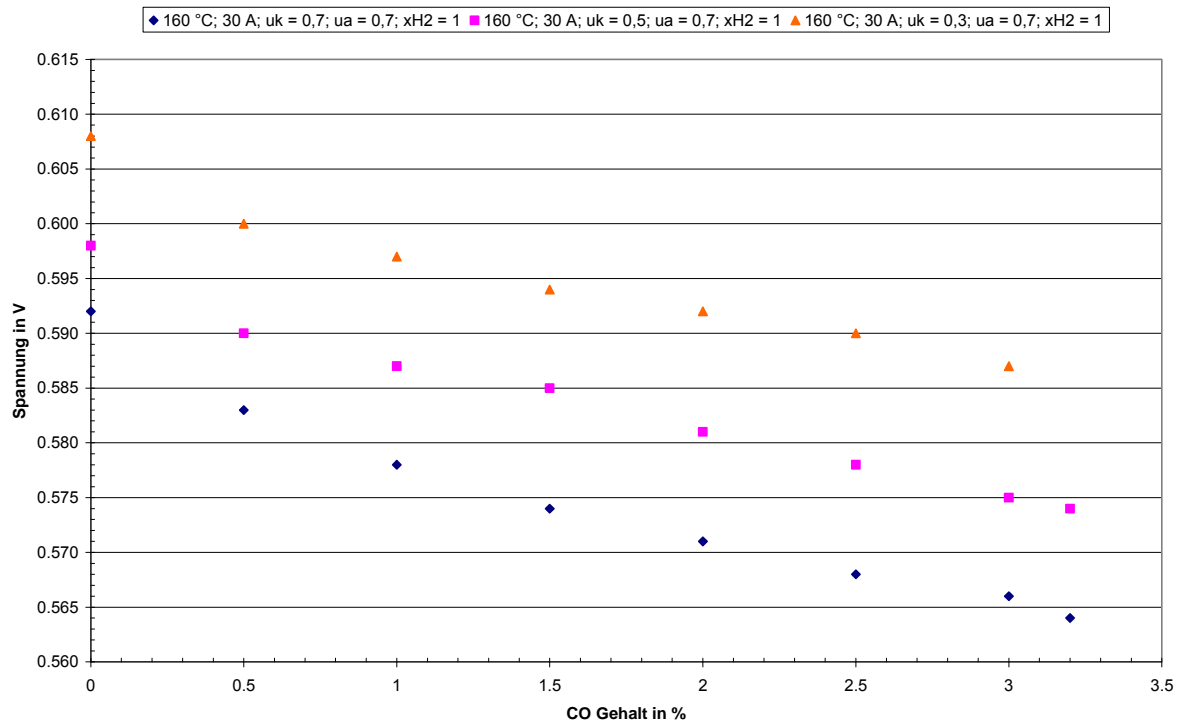


Abbildung 86: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 160 C, I = 30 A, , Anode: H₂, X = 70 %, Kathode: Luft, X = 30 - 70 %)

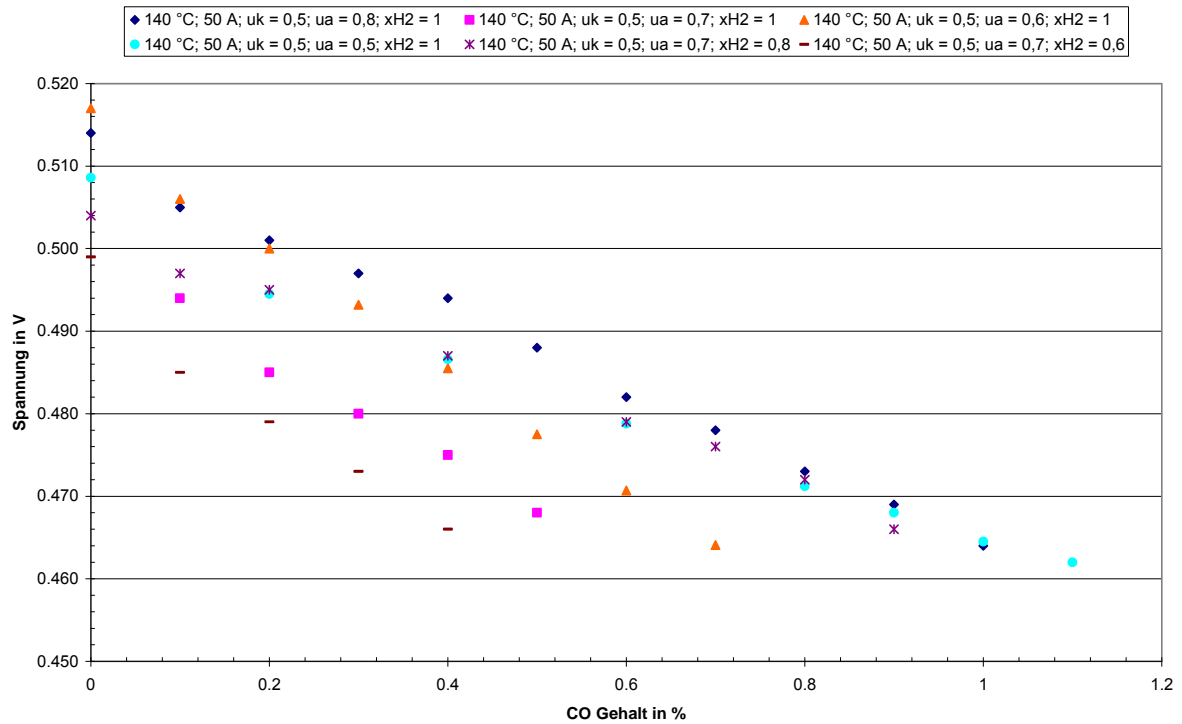


Abbildung 87: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140 C, I=50 A, Anode: 60-100% H₂, X=60-70%, Kathode: Luft, X=50%)

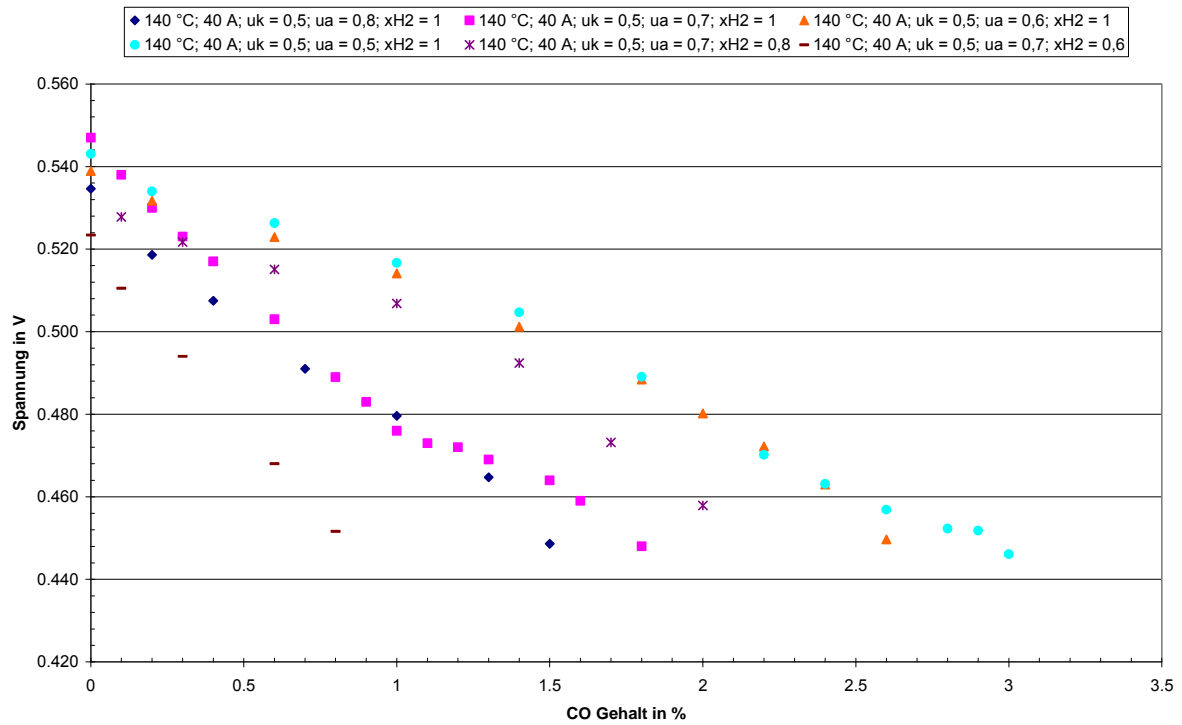


Abbildung 88: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140 C, I=40 A, Anode: 60-100% H₂, X=50-80%, Kathode: Luft, X=50%)

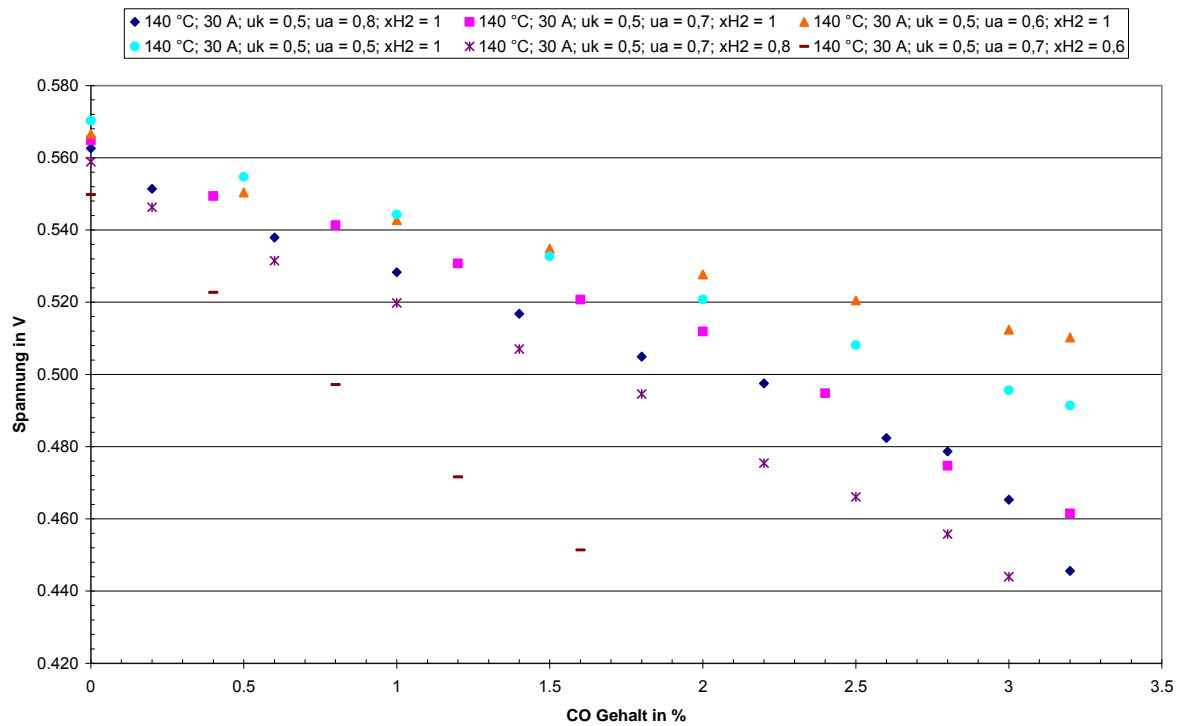


Abbildung 89: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140 C, I=30 A, Anode: 60-100% H₂, X=50-80%, Kathode: Luft, X=50%)

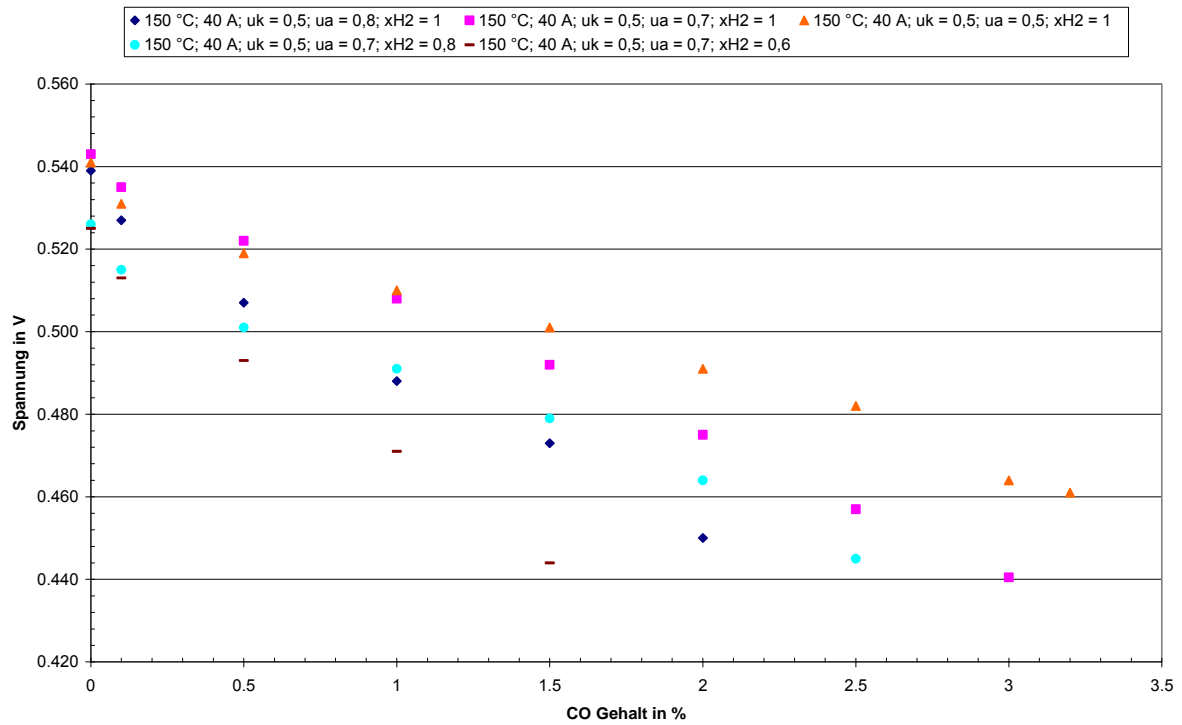


Abbildung 90: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
(T_{Stack} = 150 C, I=40 A, Anode: 60-100% H₂, X=50-80%, Kathode: Luft, X=50%)

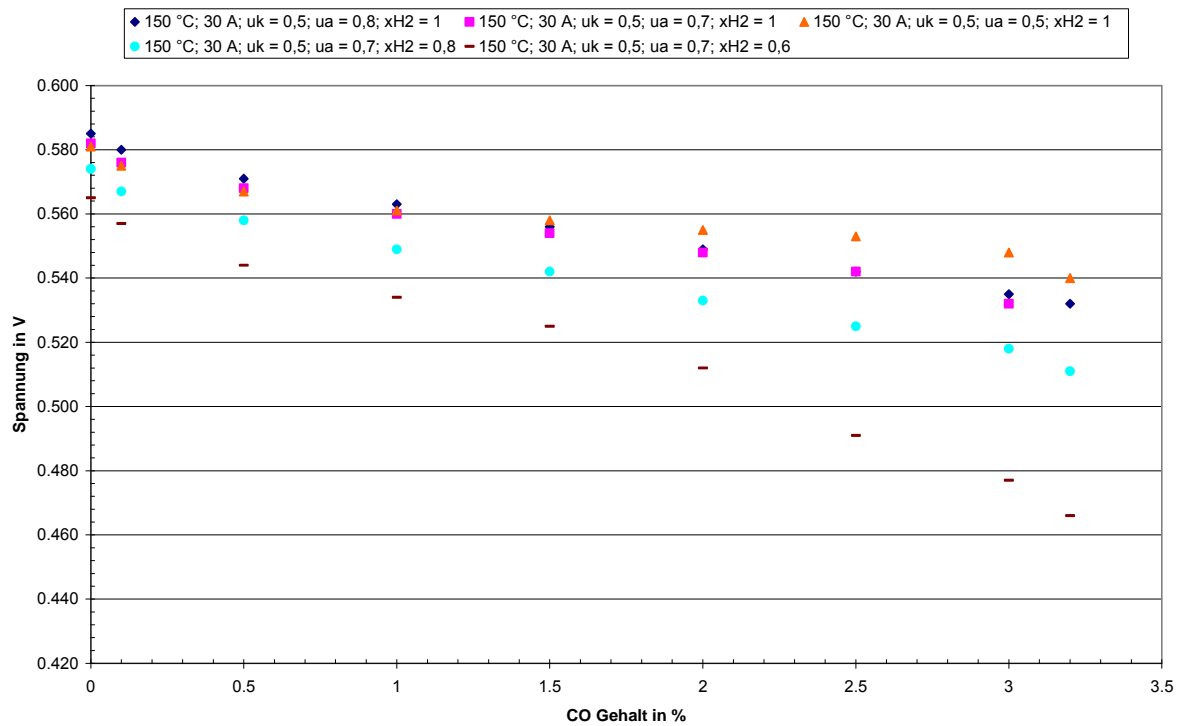


Abbildung 91: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
(T_{Stack} = 150 C, I=30 A, Anode: 60-100% H₂, X=50-80%, Kathode: Luft, X=50%)

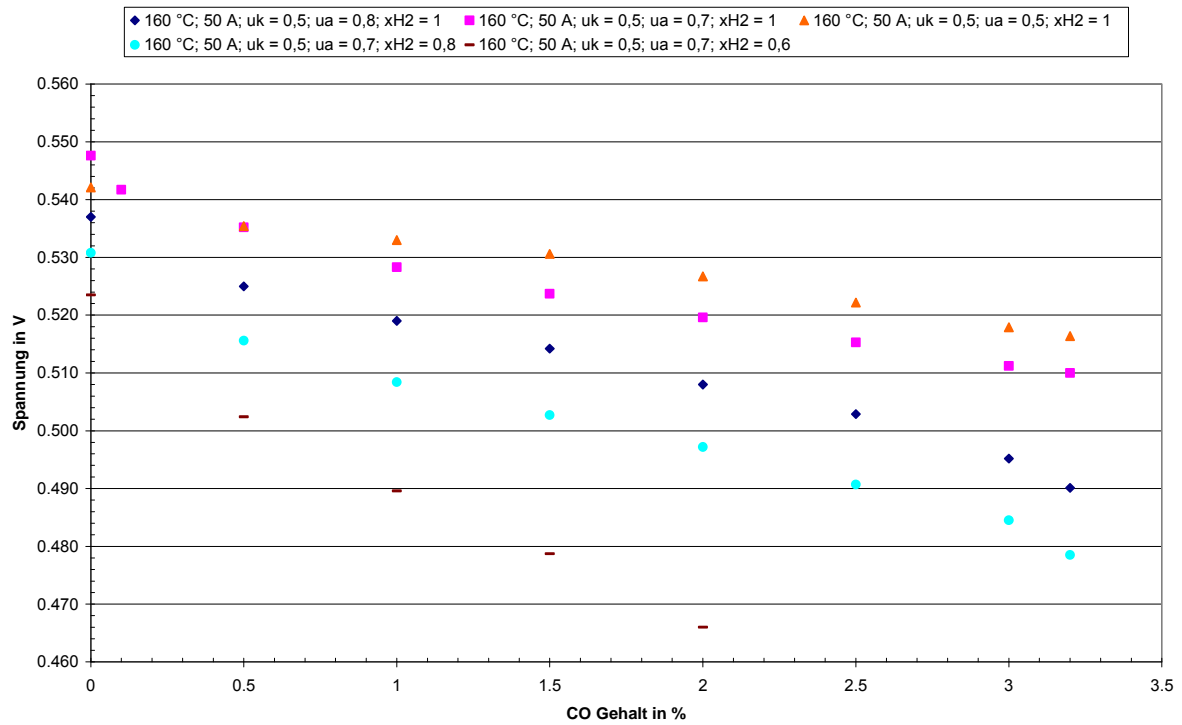


Abbildung 92: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
(TStack = 160 C, I=50 A, Anode: 60-100% H₂, X=50-80%, Kathode: Luft, X=50%)

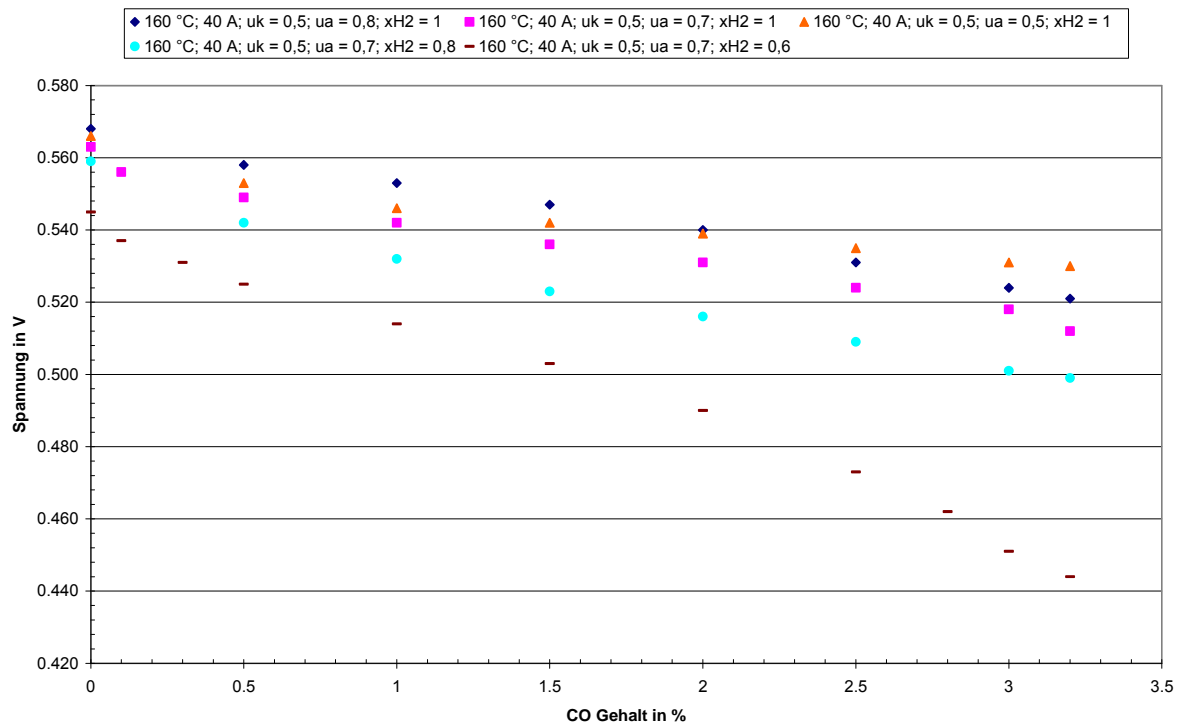


Abbildung 93: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
(TStack = 160 C, I=40 A, Anode: 60-100% H₂, X=50-80%, Kathode: Luft, X=50%)

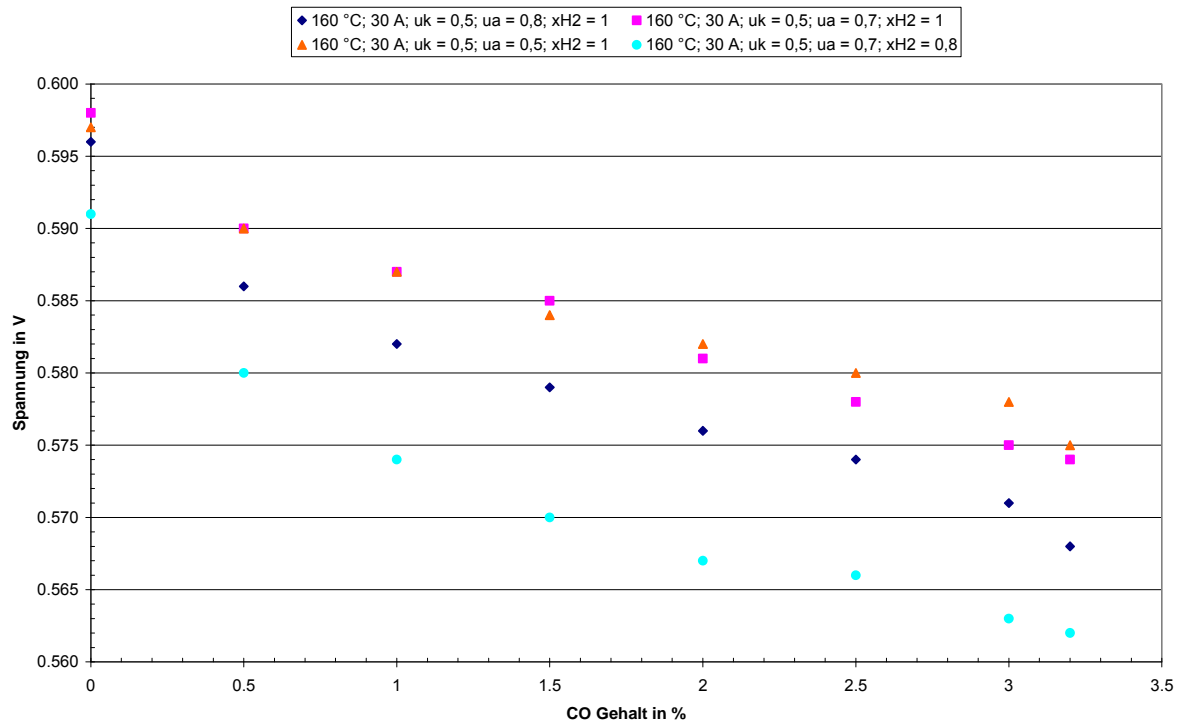


Abbildung 94: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 160 C, I=30 A, Anode: 80-100% H₂, X=50-80%, Kathode: Luft, X=50%)

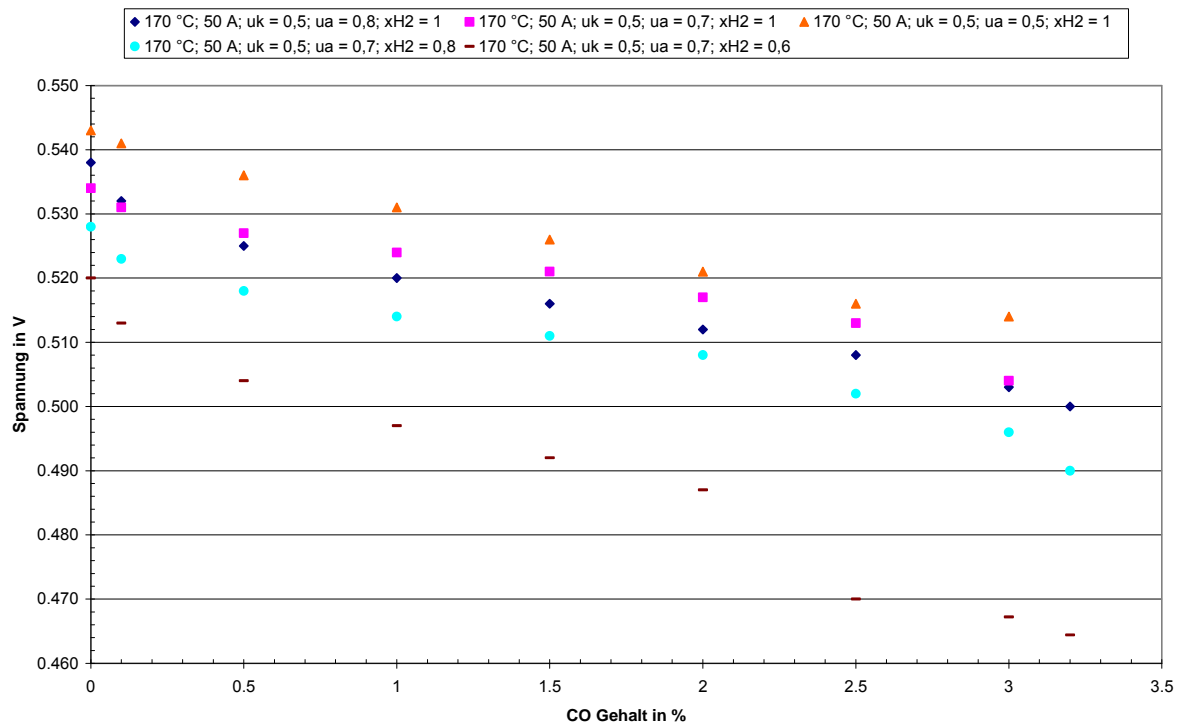


Abbildung 95: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 170 C, I=50 A, Anode: 60-100% H₂, X=50-80%, Kathode: Luft, X=50%)

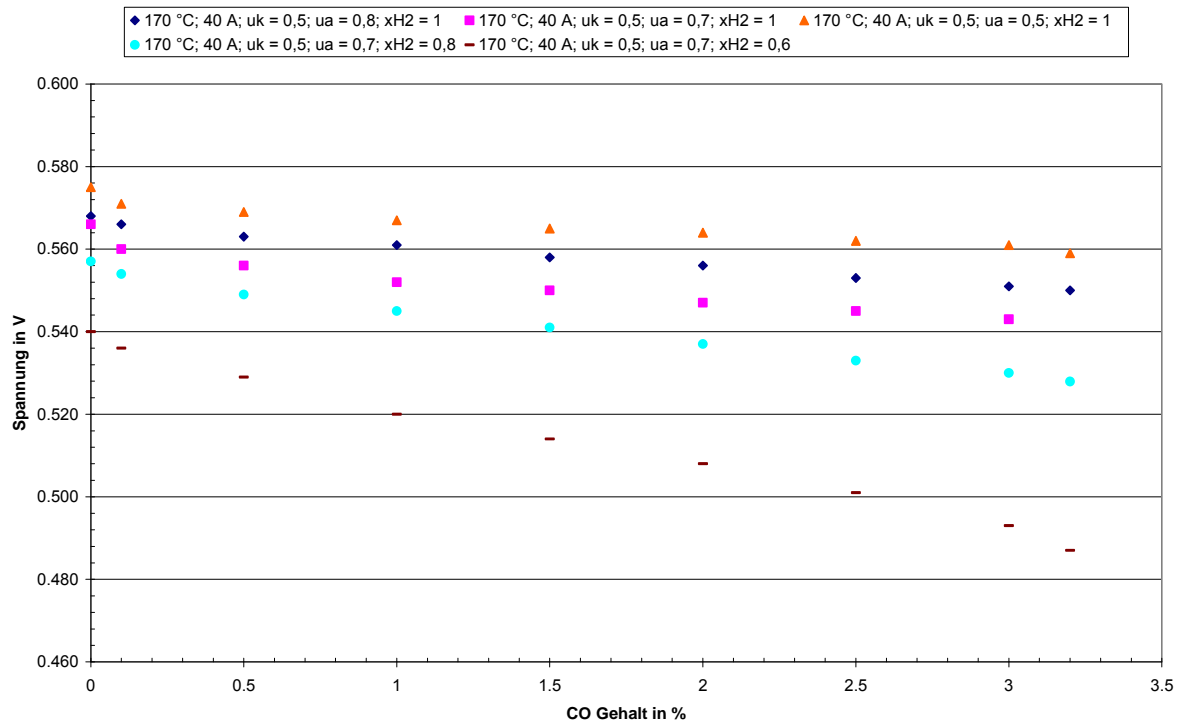


Abbildung 96: Spannungs-CO-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
(TStack = 170 C, I=40 A, Anode: 60-100% H₂, X=50-80%, Kathode: Luft, X=50%)

Strom-Spannungskennlinien

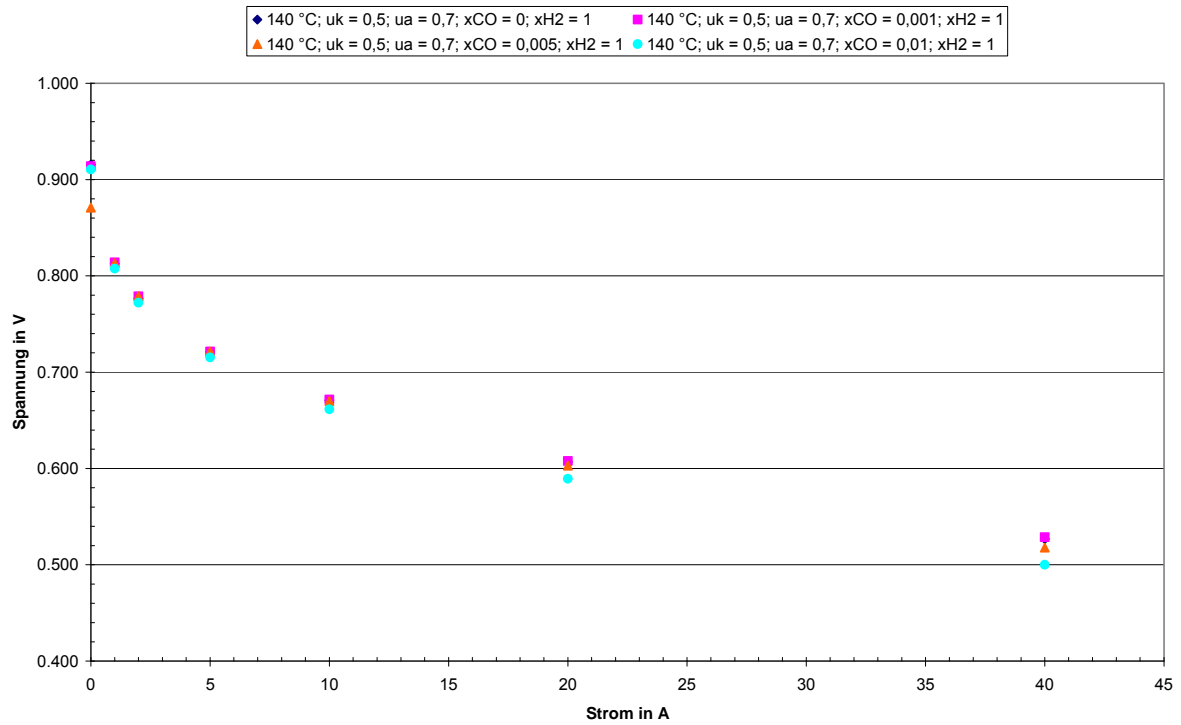


Abbildung 97: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140 C, Anode: 100% H₂,0-1% CO, X=70%, Kathode: Luft, X=50%)

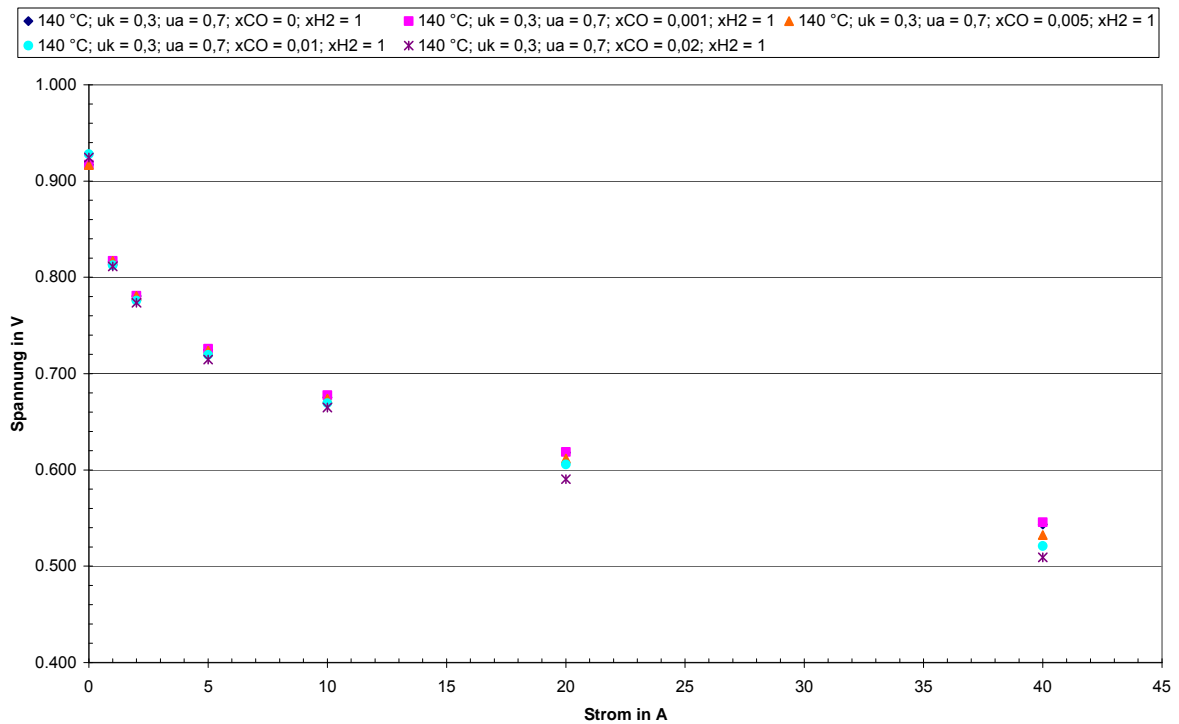


Abbildung 98: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140 C, Anode: 100% H₂,0-2% CO, X=70%, Kathode: Luft, X=30%)

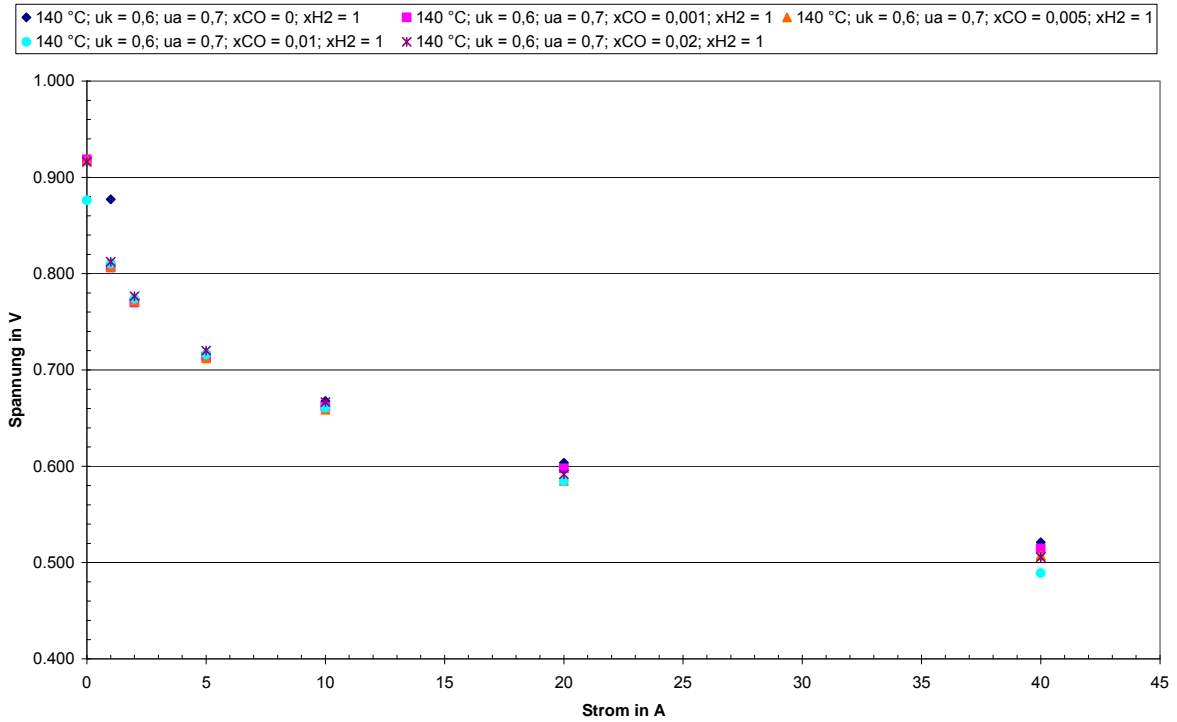


Abbildung 99: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140 C, Anode: 100% H₂,0-2% CO, X=70%, Kathode: Luft, X=60%)

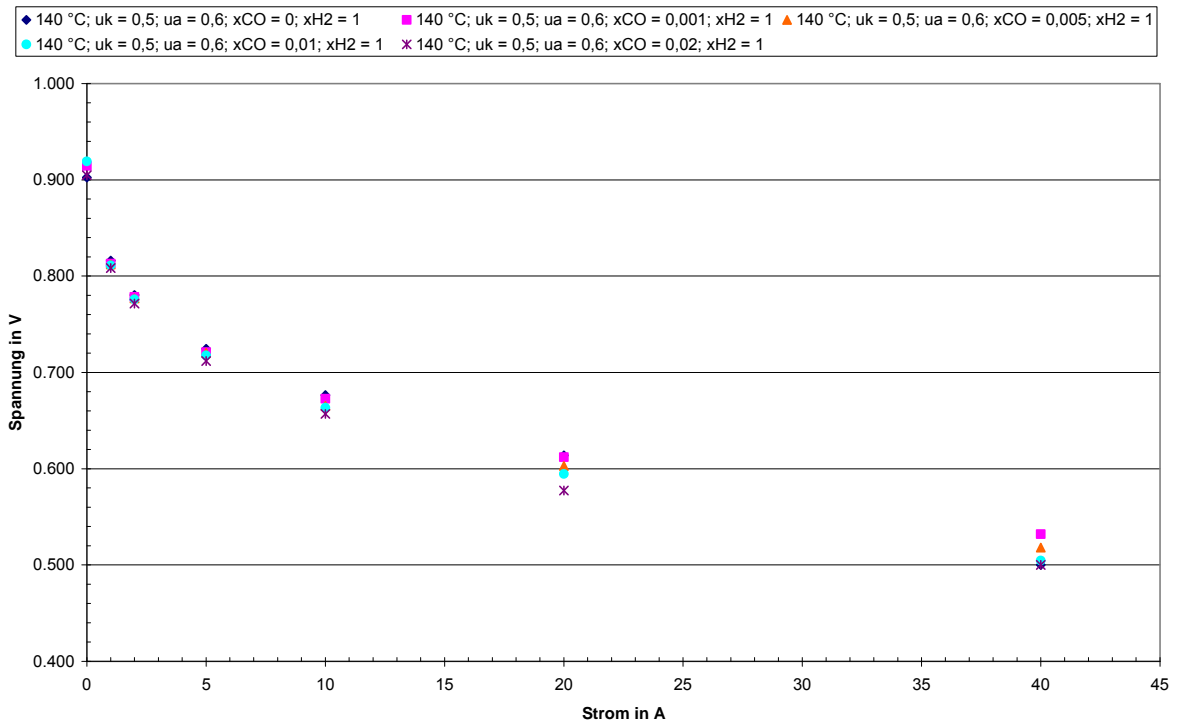


Abbildung 100: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140 C, Anode: 100% H₂,0-2% CO, X=60%, Kathode: Luft, X=50%)

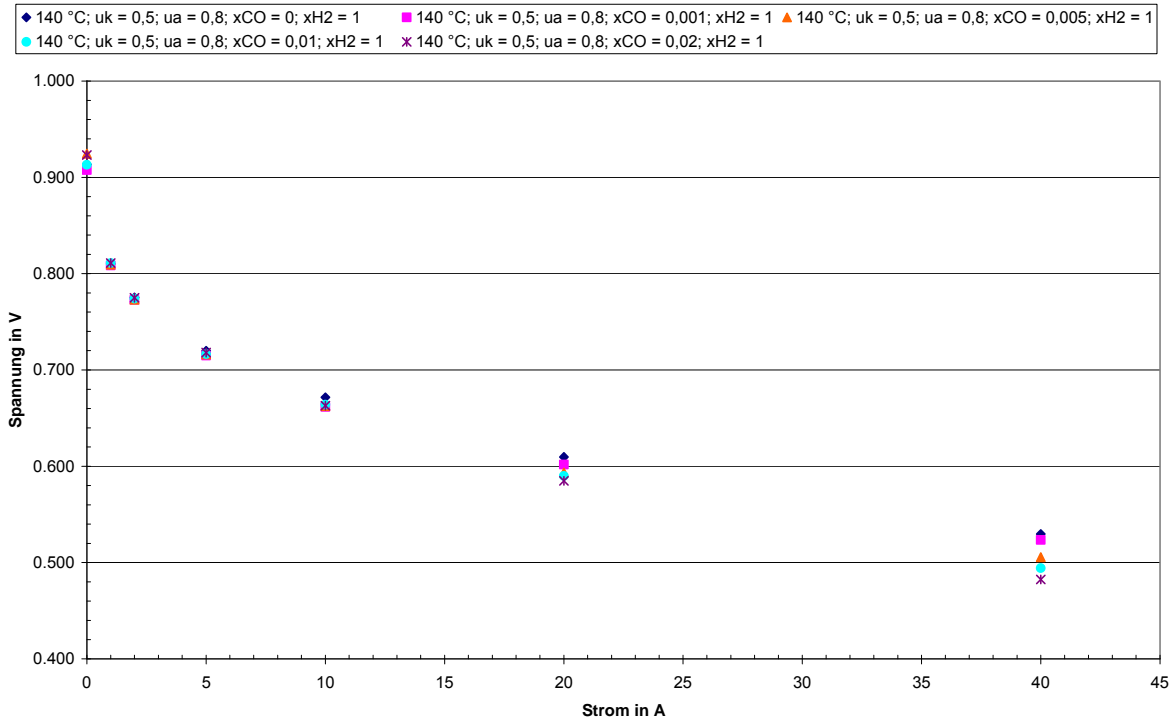


Abbildung 101: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
(TStack = 140 C, Anode: 100% H₂,0-2% CO, X=80%, Kathode: Luft, X=50%)

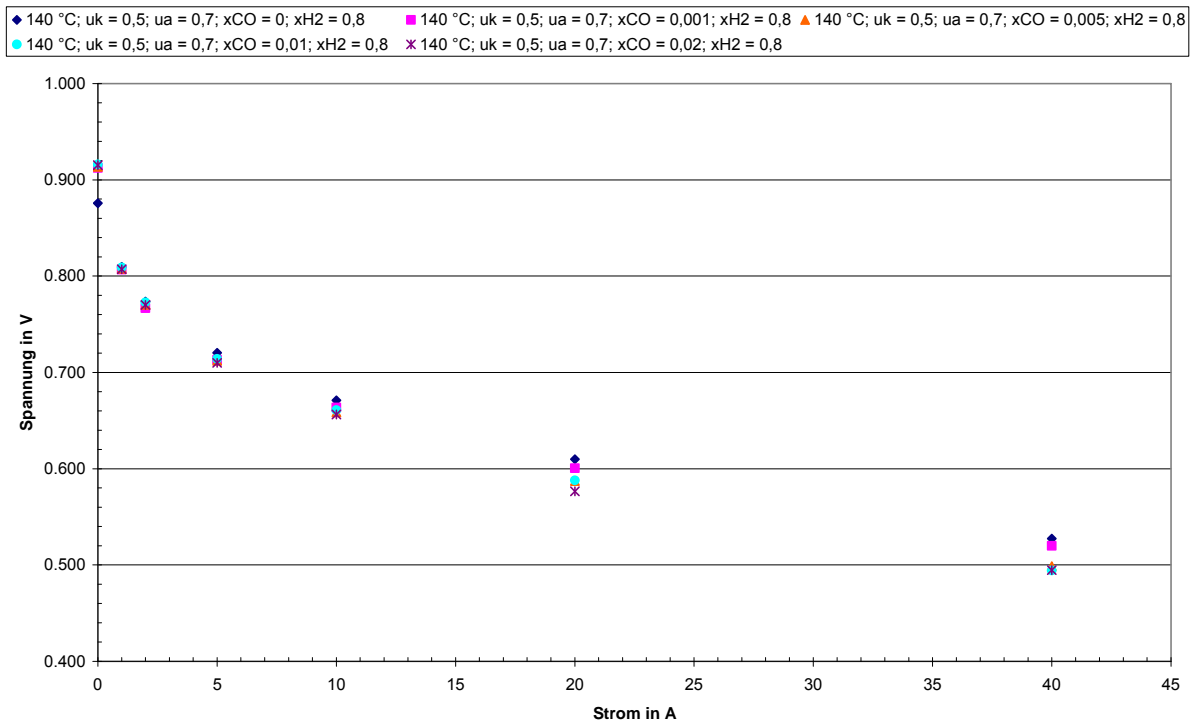


Abbildung 102: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
(TStack = 140 C, Anode: 80% H₂,0-2% CO, X=70%, Kathode: Luft, X=50%)

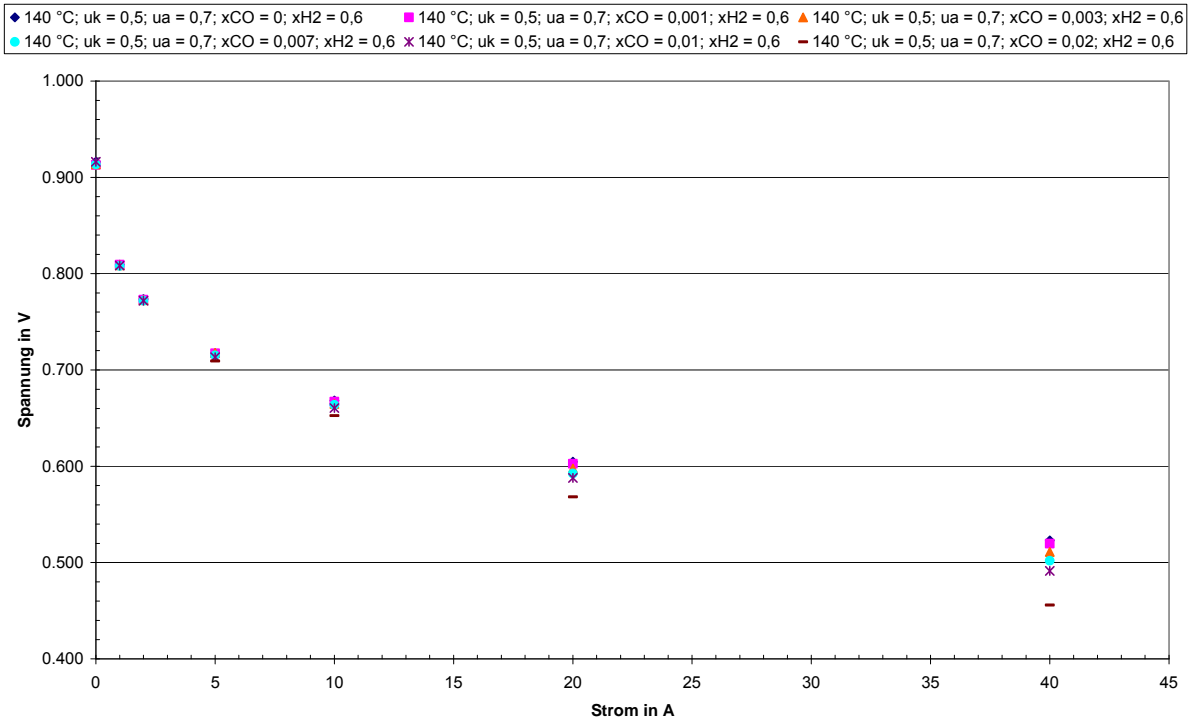


Abbildung 103: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140 C, Anode: 60% H₂,0-2% CO, X=70%, Kathode: Luft, X=50%)

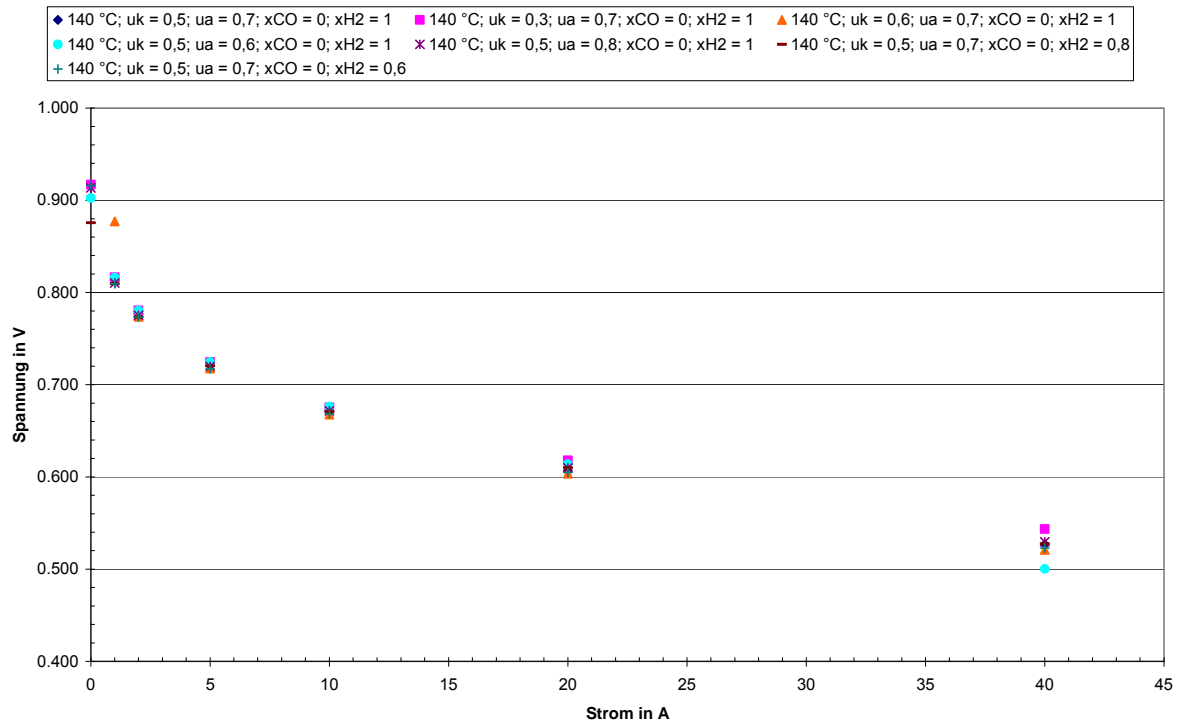


Abbildung 104: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140 C, Anode: 60-100% H₂,0% CO, X=60-80%, Kathode: Luft, X=30-60%)

◆ 140 °C; uk = 0,5; ua = 0,7; xCO = 0,01; xH2 = 1 ■ 140 °C; uk = 0,3; ua = 0,7; xCO = 0,01; xH2 = 1 ▲ 140 °C; uk = 0,6; ua = 0,7; xCO = 0,01; xH2 = 1
 ● 140 °C; uk = 0,5; ua = 0,6; xCO = 0,01; xH2 = 1 ✖ 140 °C; uk = 0,5; ua = 0,8; xCO = 0,01; xH2 = 1 ▬ 140 °C; uk = 0,5; ua = 0,7; xCO = 0,01; xH2 = 0,8
 + 140 °C; uk = 0,5; ua = 0,7; xCO = 0,01; xH2 = 0,6

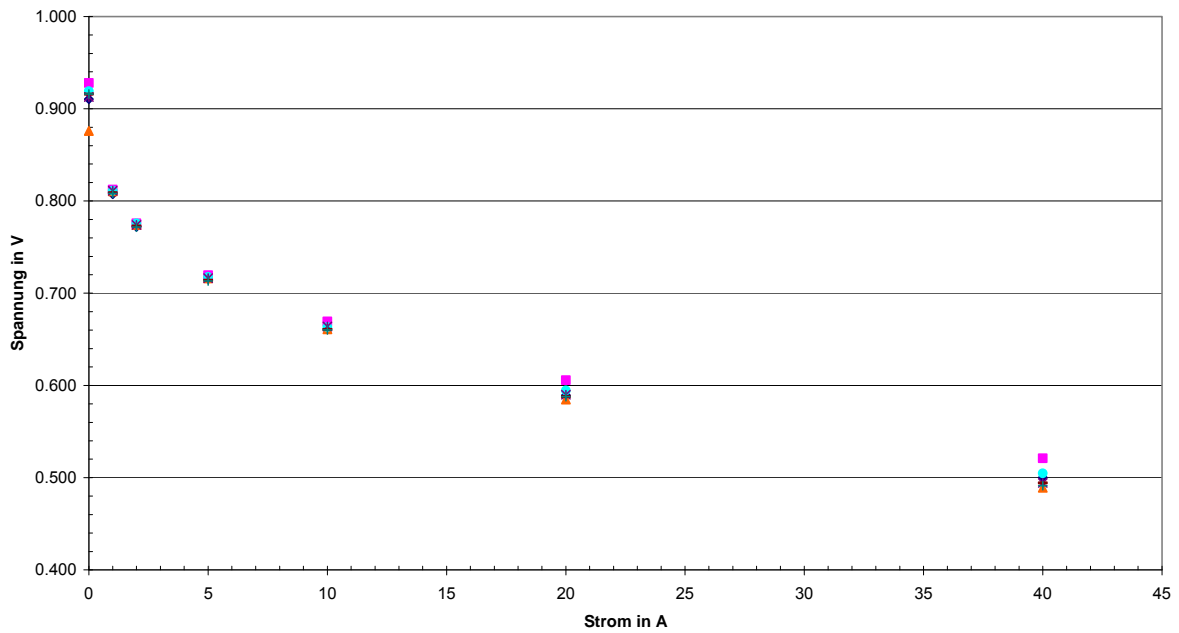


Abbildung 105: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)

(TStack = 140 C, Anode: 60-100% H₂, 1% CO, X=50-80%, Kathode: Luft, X=30-60%)

◆ 150 °C; uk = 0,5; ua = 0,7; xCO = 0; xH2 = 1 ■ 150 °C; uk = 0,5; ua = 0,7; xCO = 0,001; xH2 = 1 ▲ 150 °C; uk = 0,5; ua = 0,7; xCO = 0,005; xH2 = 1
 ● 150 °C; uk = 0,5; ua = 0,7; xCO = 0,01; xH2 = 1 ✖ 150 °C; uk = 0,5; ua = 0,7; xCO = 0,02; xH2 = 1 ▬ 150 °C; uk = 0,5; ua = 0,7; xCO = 0,03; xH2 = 1

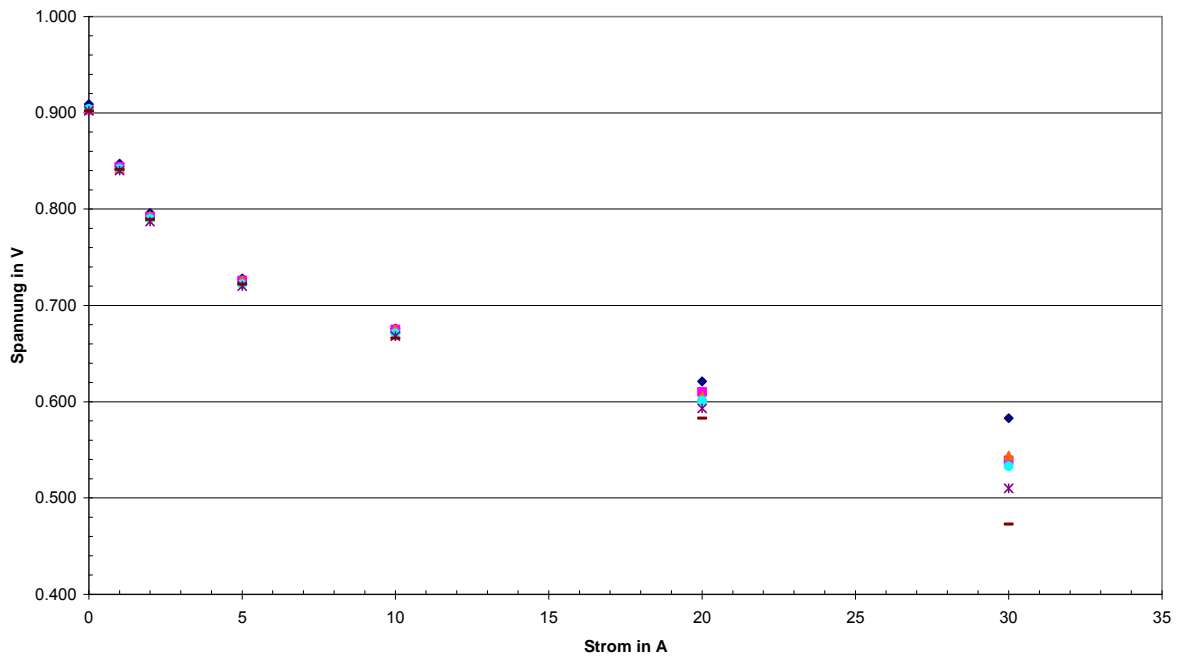


Abbildung 106: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)

(TStack = 150 C, Anode: 100% H₂, 0-3% CO, X=70%, Kathode: Luft, X=50%)

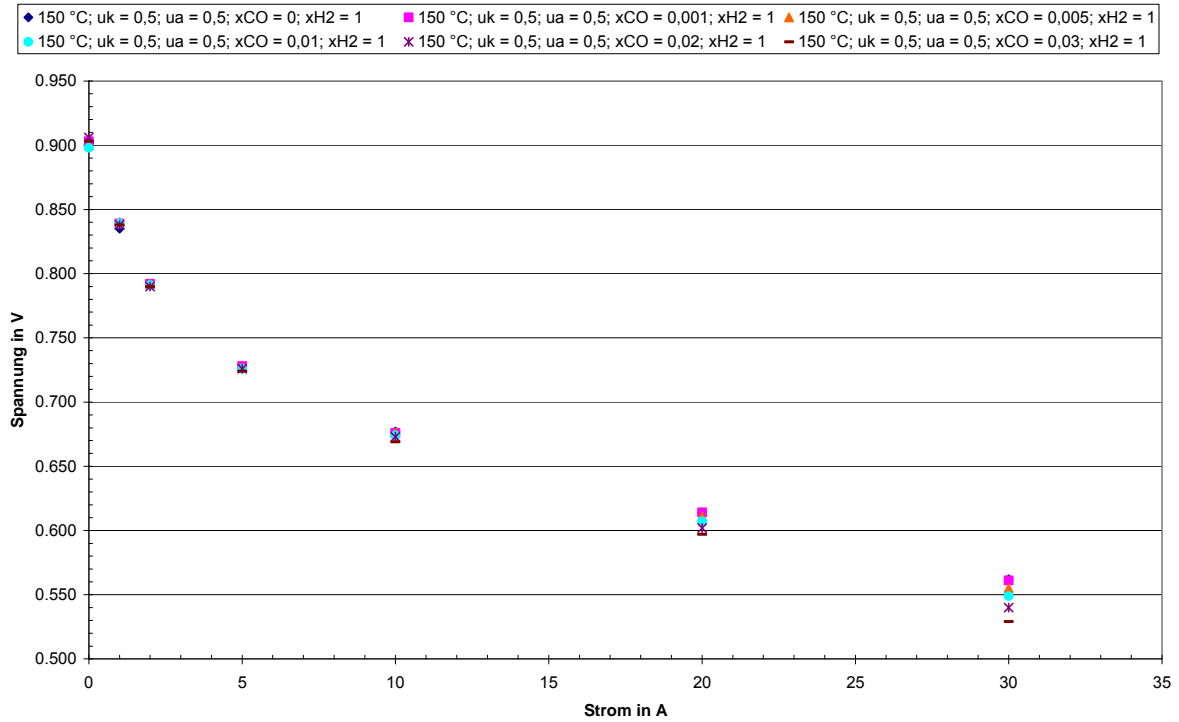


Abbildung 107: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
(TStack = 150 C, Anode: 100% H₂,0-3% CO, X=50%, Kathode: Luft, X=50%)

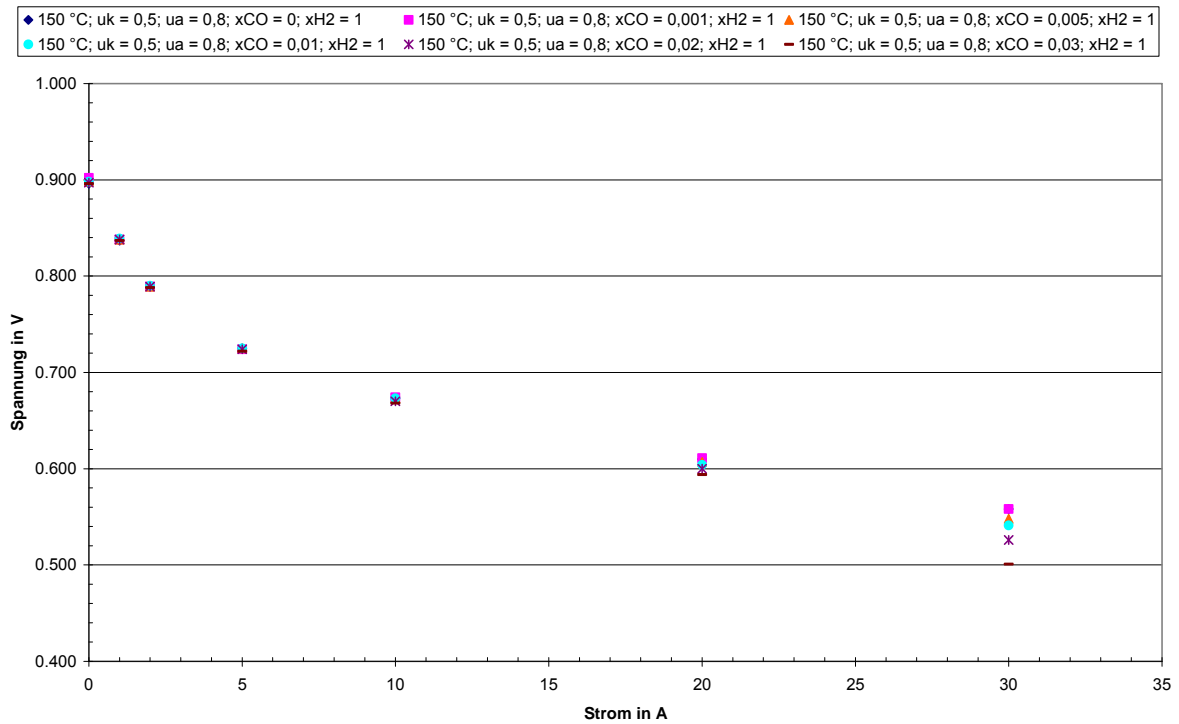


Abbildung 108: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
(TStack = 150 C, Anode: 100% H₂,0-3% CO, X=80%, Kathode: Luft, X=50%)

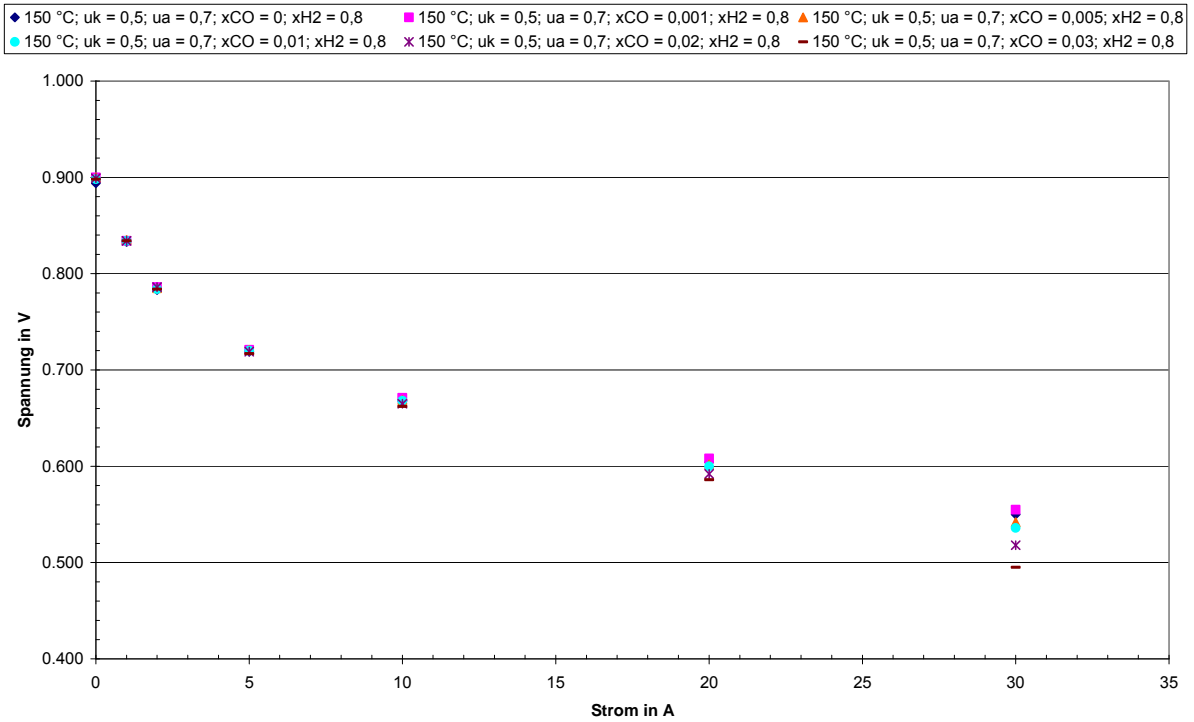


Abbildung 109: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 150 C, Anode: 80% H₂,0-3% CO, X=70%, Kathode: Luft, X=50%)

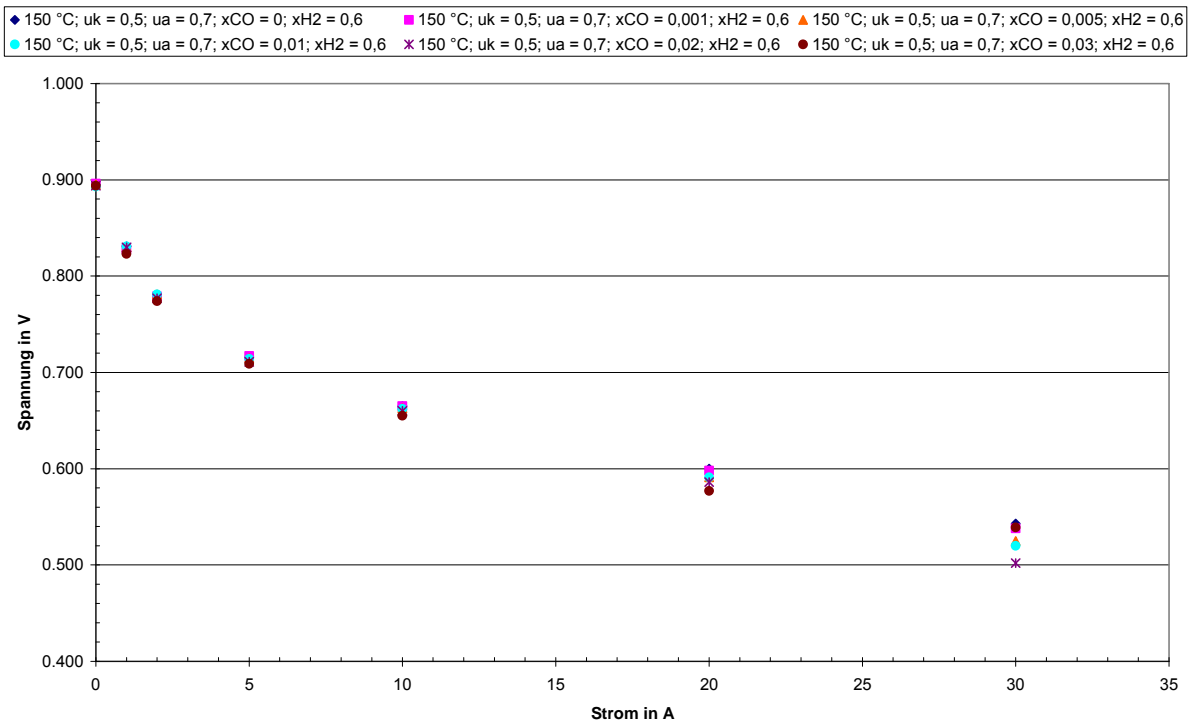


Abbildung 110: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 150 C, Anode: 60% H₂,0-3% CO, X=70%, Kathode: Luft, X=50%)

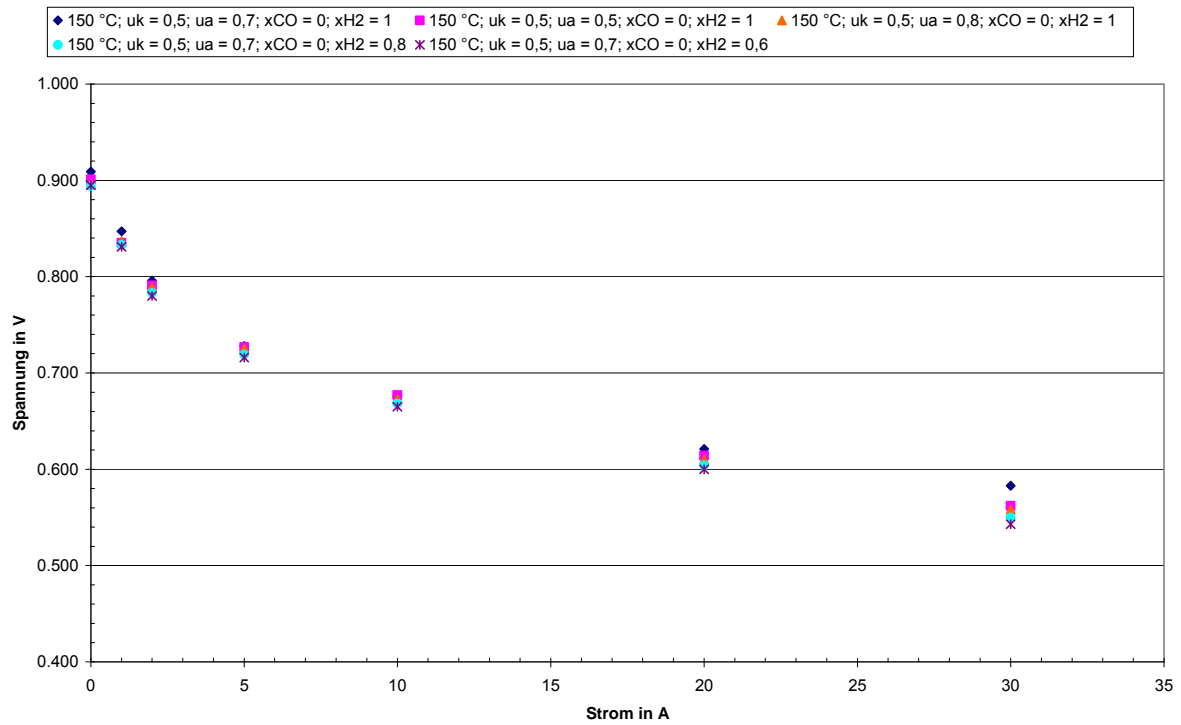


Abbildung 111: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 150 C, Anode: 60-100% H₂, 0% CO, X=50-80%, Kathode: Luft, X=50%)

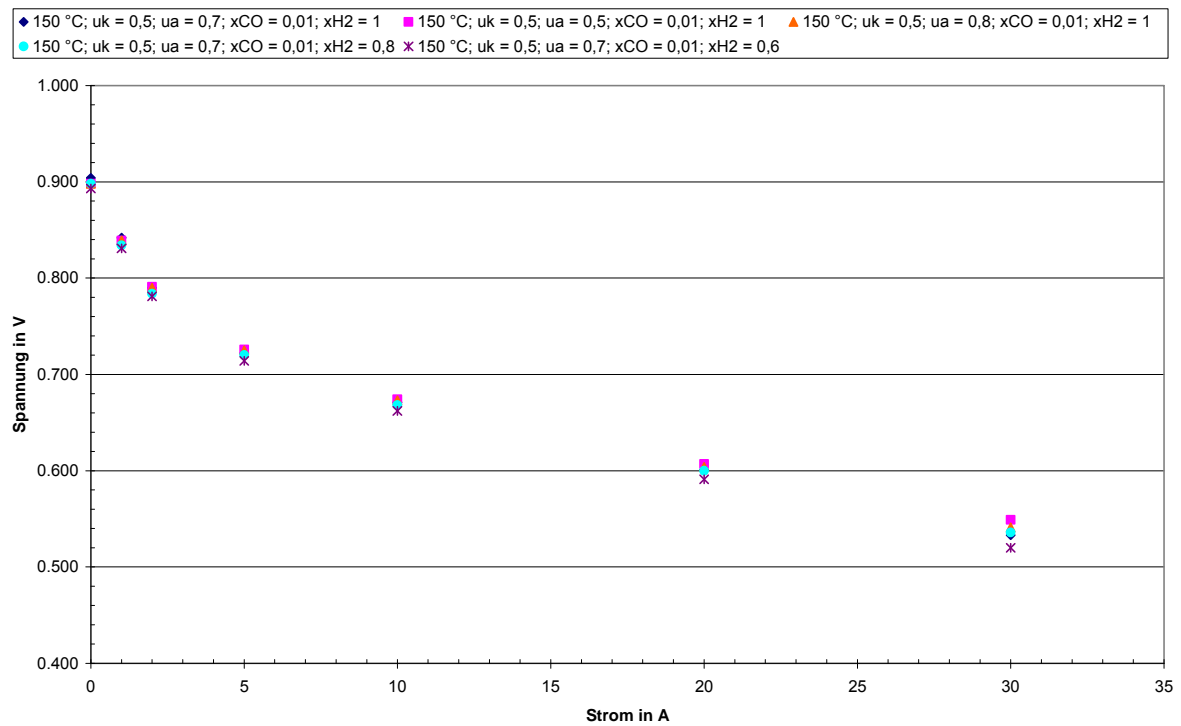


Abbildung 112: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 150 C, Anode: 60-100% H₂, 1% CO, X=50-80%, Kathode: Luft, X=50%)

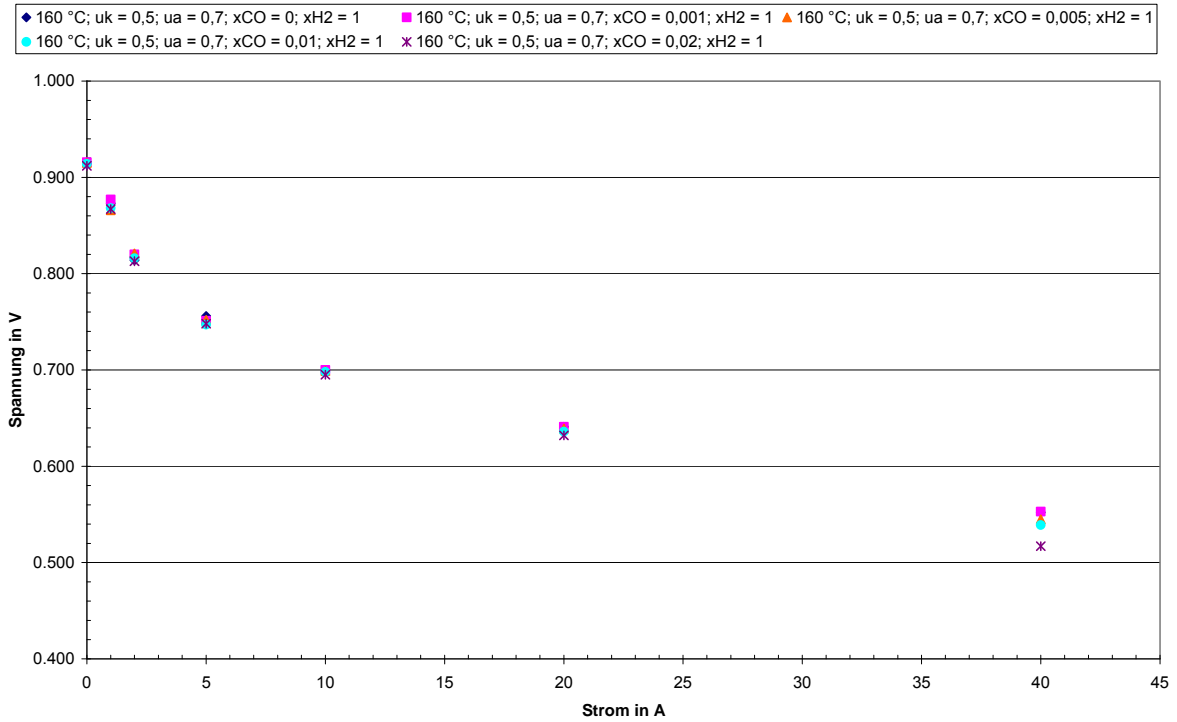


Abbildung 113: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
(TStack = 160 C, Anode: 100% H₂, 0-2% CO, X=70%, Kathode: Luft, X=50%)

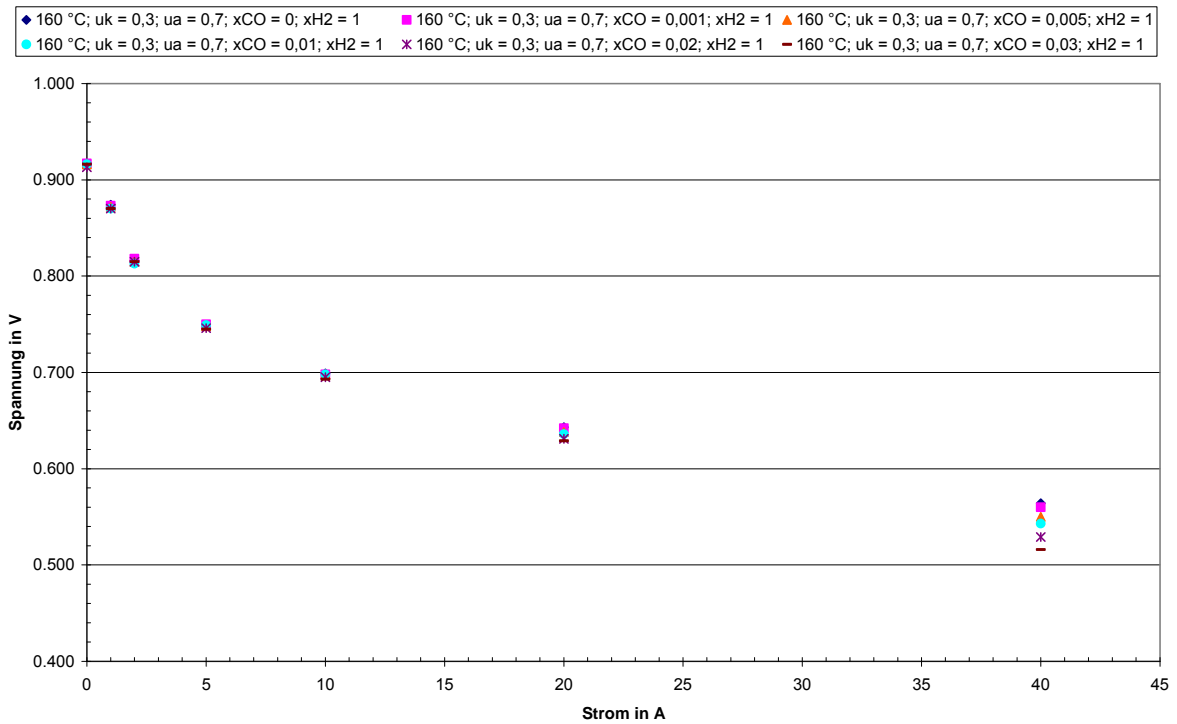


Abbildung 114: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
(TStack = 160 C, Anode: 100% H₂, 0-3% CO, X=70%, Kathode: Luft, X=30%)

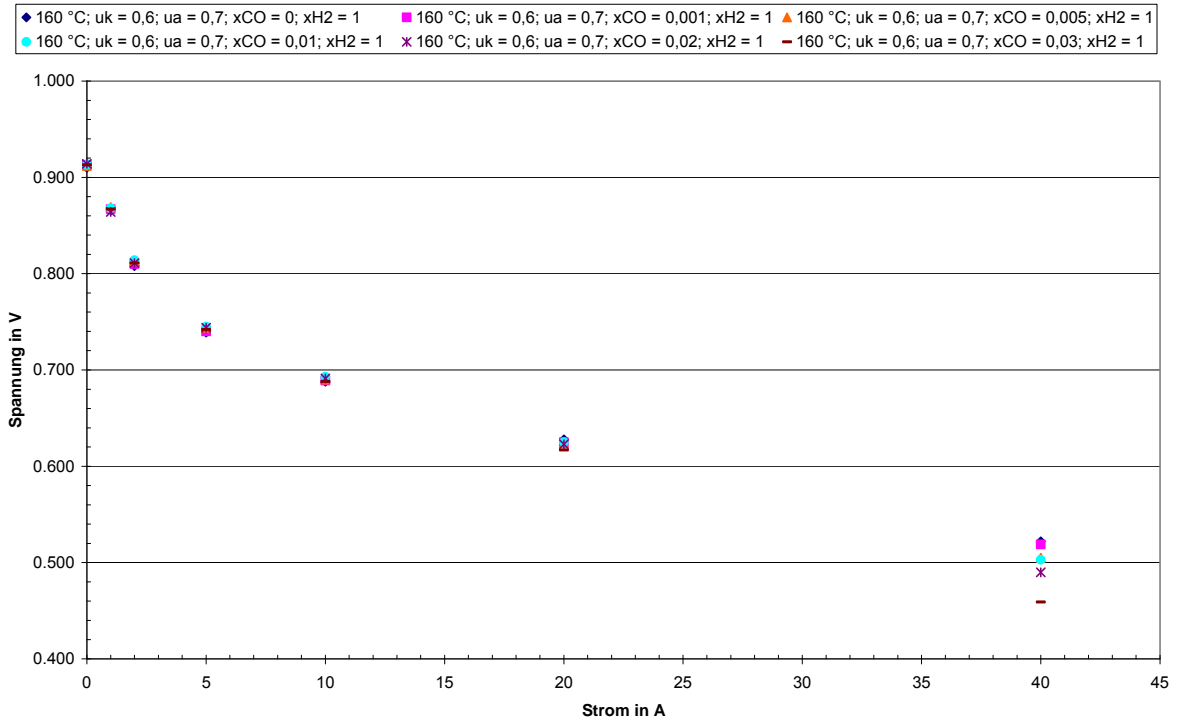


Abbildung 115: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 160 C, Anode: 100% H₂, 0-3% CO, X=70%, Kathode: Luft, X=60%)

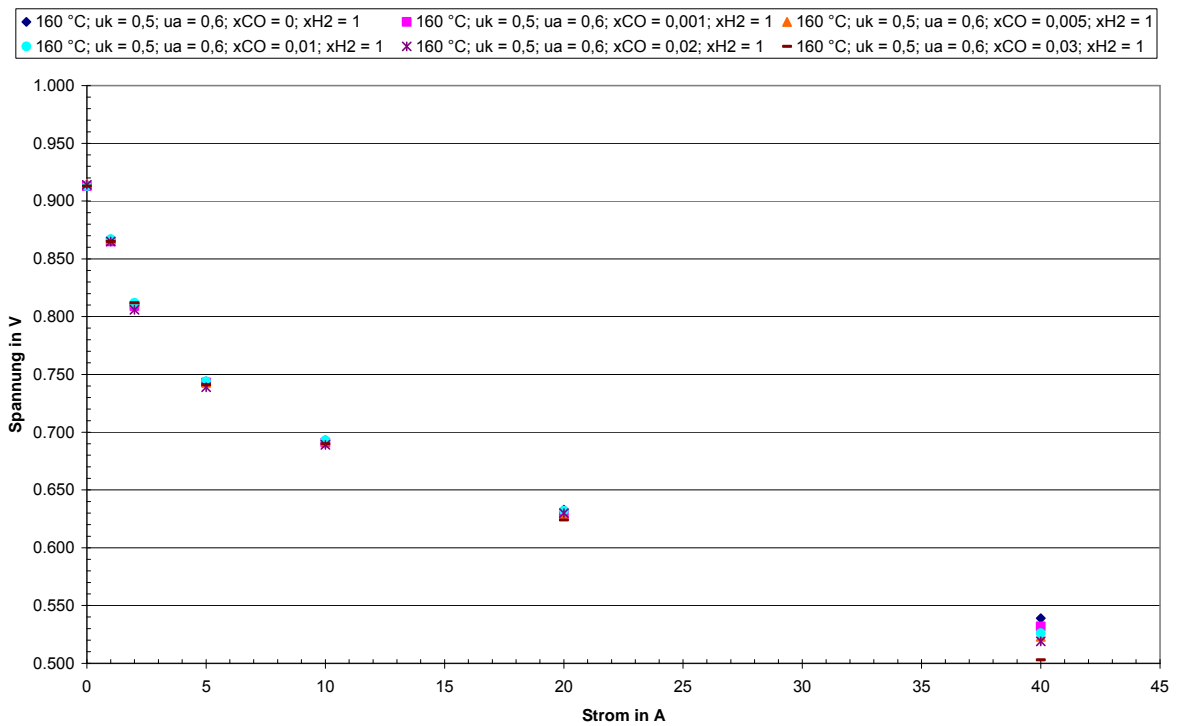


Abbildung 116: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 160 C, Anode: 100% H₂, 0-3% CO, X=60%, Kathode: Luft, X=50%)

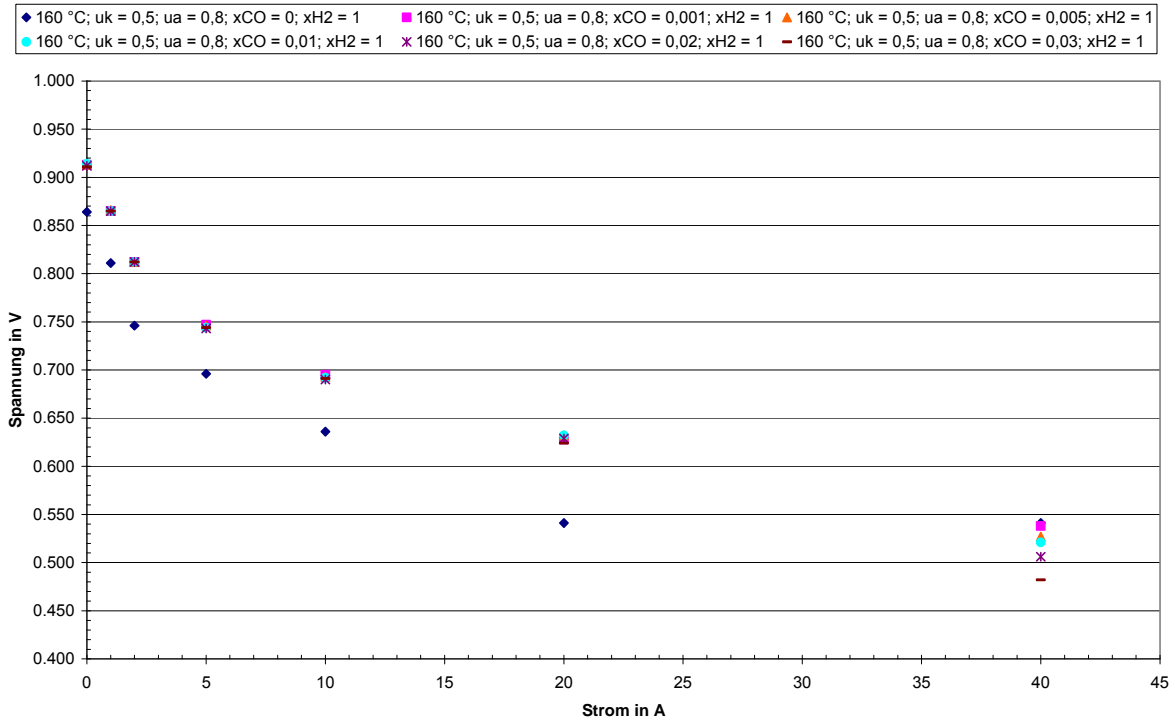


Abbildung 117: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
(TStack = 160 C, Anode: 100% H₂, 0-3% CO, X=80%, Kathode: Luft, X=50%)

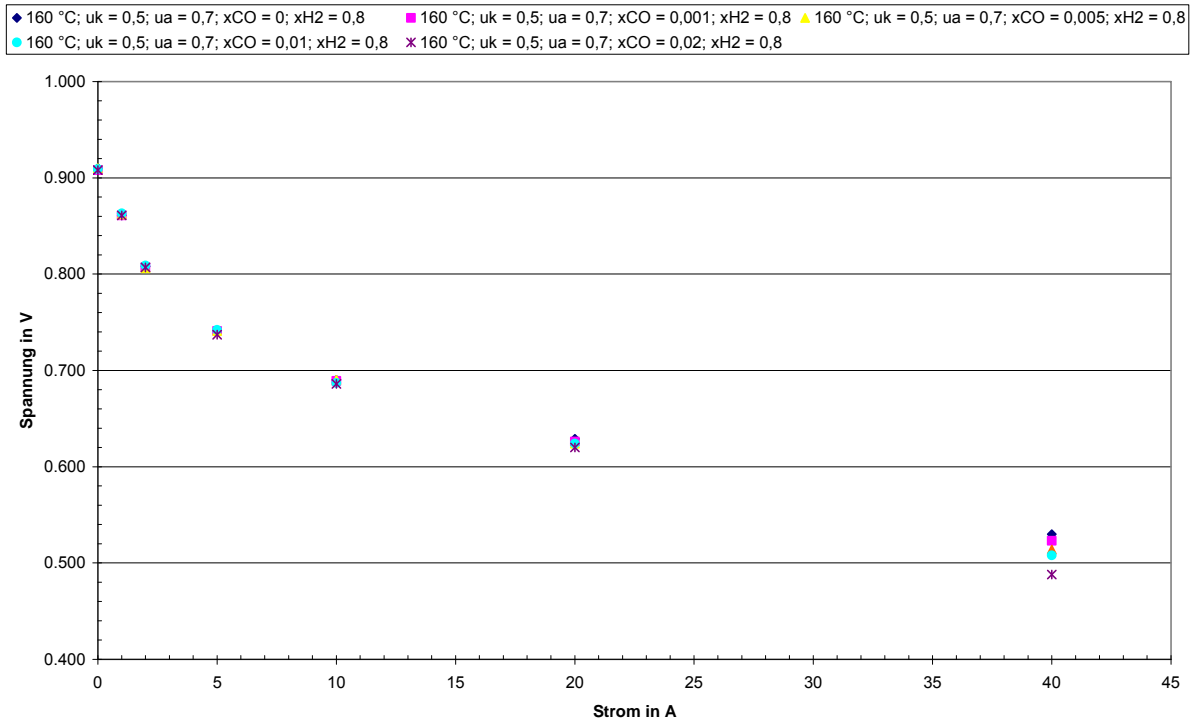


Abbildung 118: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
(TStack = 160 C, Anode: 80% H₂, 0-2% CO, X=70%, Kathode: Luft, X=50%)

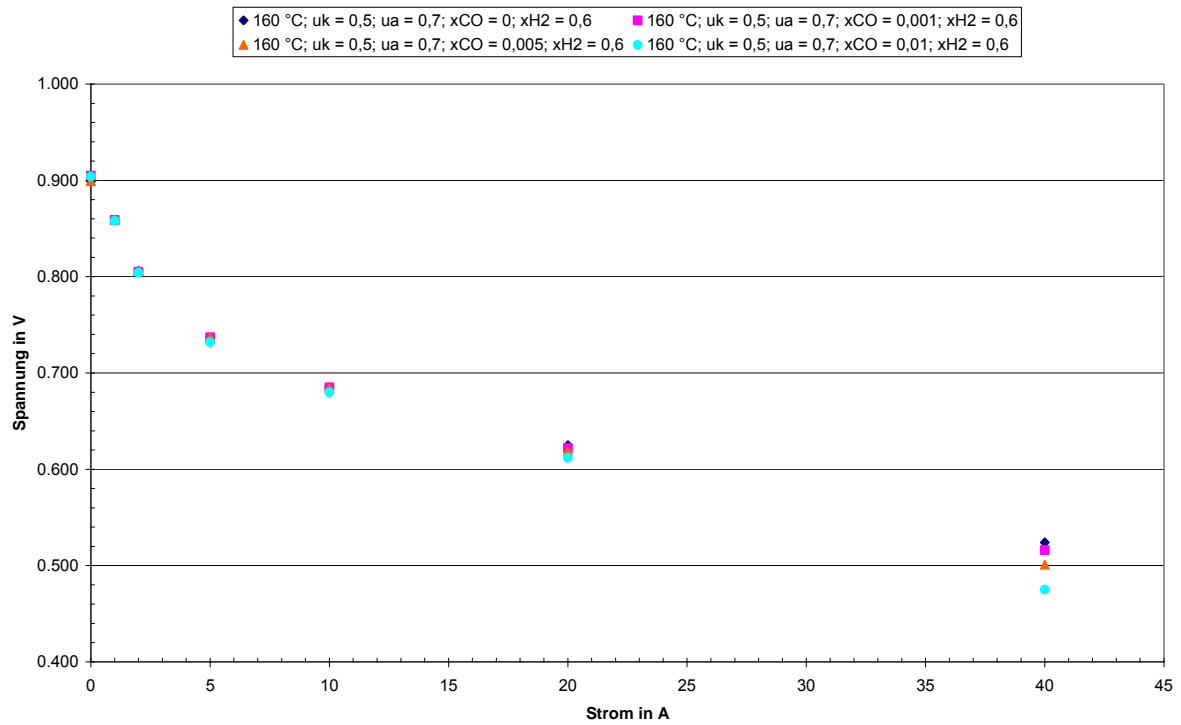


Abbildung 119: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)

(TStack = 160 C, Anode: 60% H₂, 0-1% CO, X=70%, Kathode: Luft, X=50%)

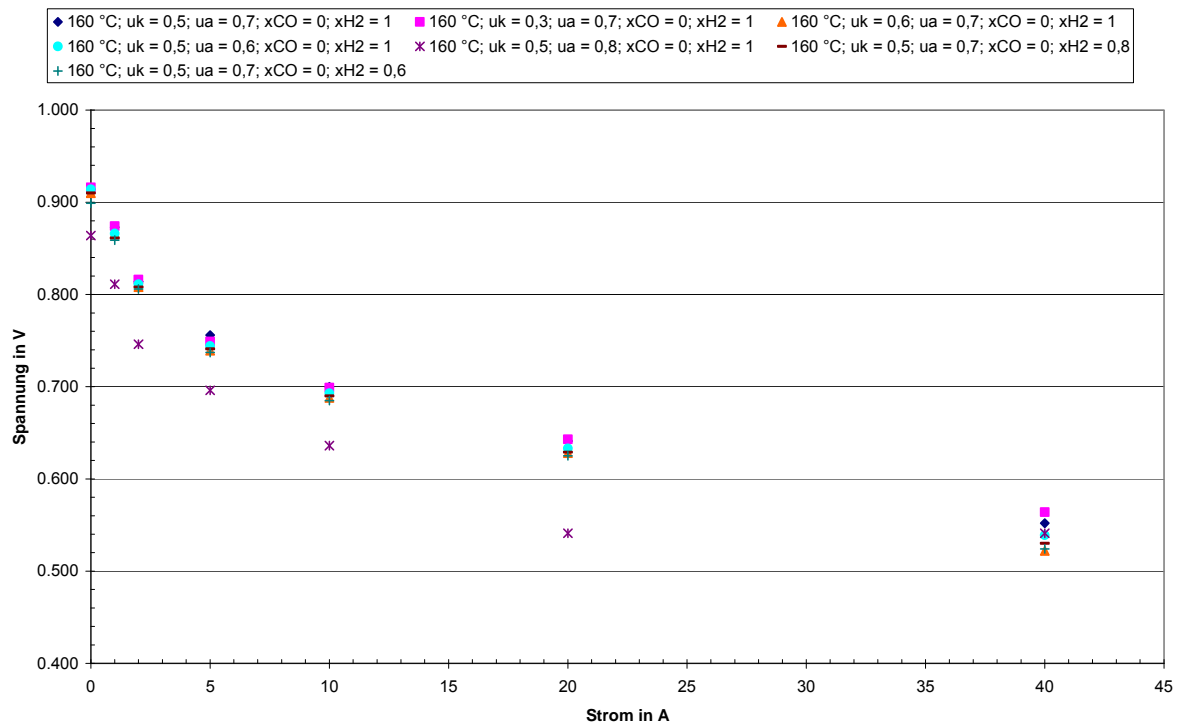


Abbildung 120: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)

(TStack = 160 C, Anode: 60-100% H₂, 0% CO, X=60-80%, Kathode: Luft, X=50%)

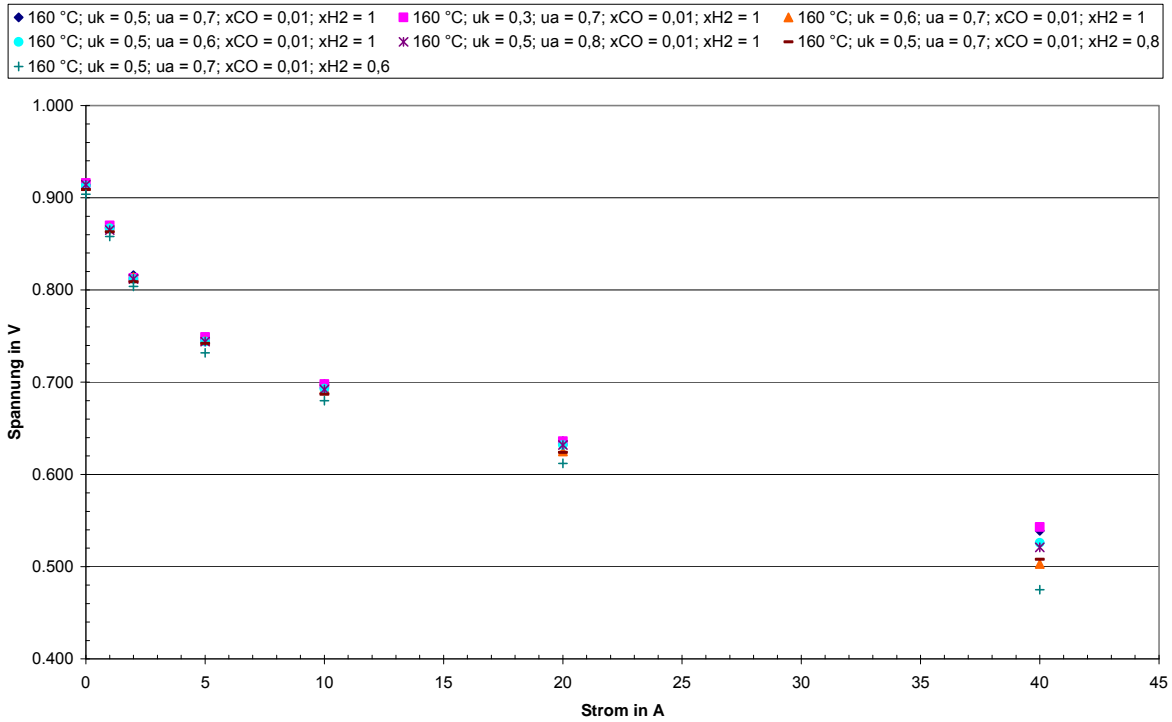


Abbildung 121: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)

(TStack = 160 C, Anode: 60-100% H₂, 1% CO, X=50-80%, Kathode: Luft, X=50%)

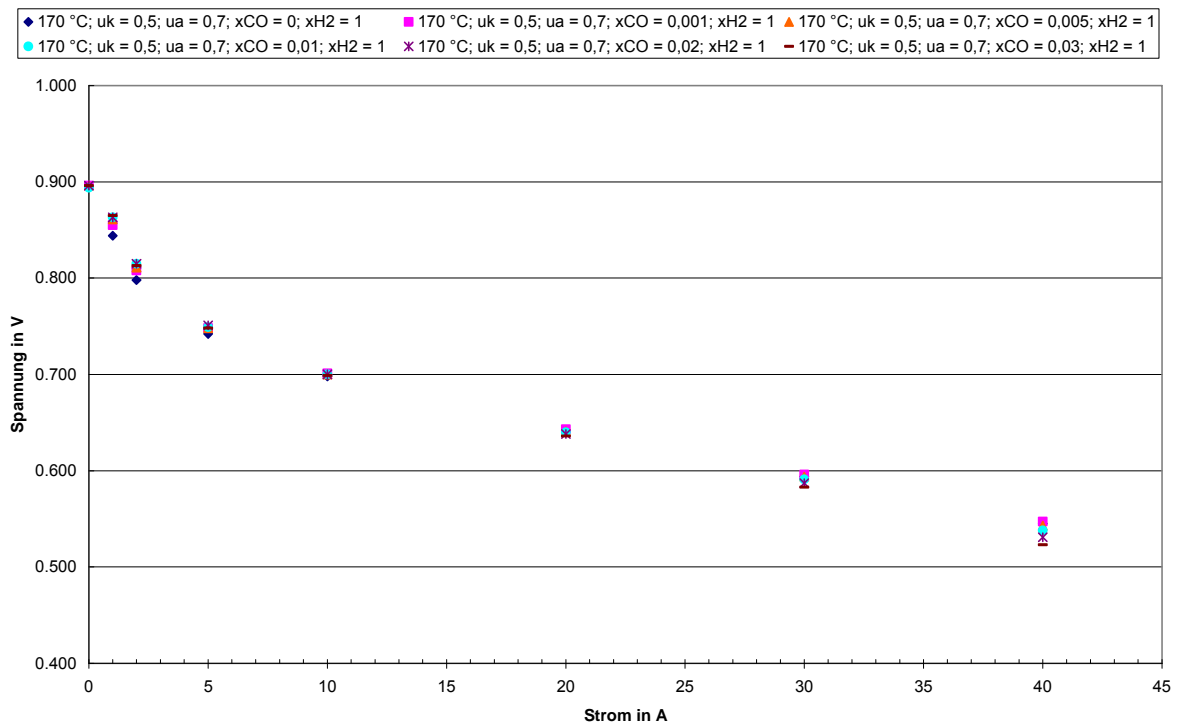


Abbildung 122: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)

(TStack = 170 C, Anode: 100% H₂, 0-3% CO, X=70%, Kathode: Luft, X=50%)

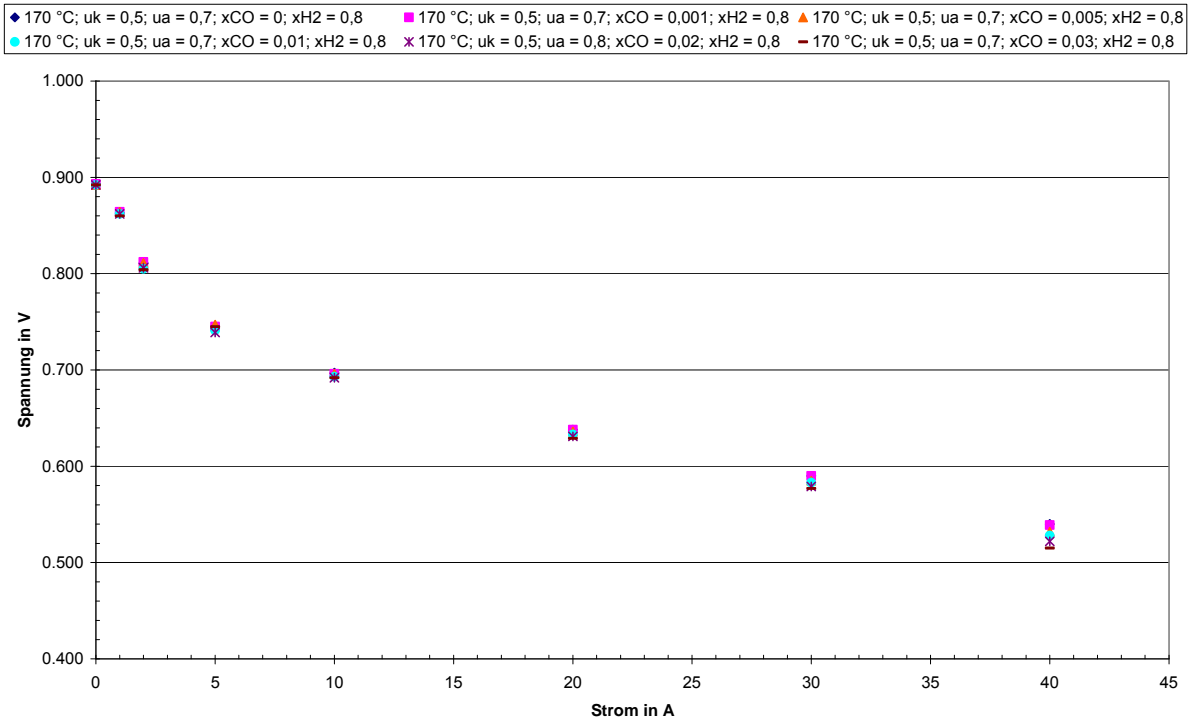


Abbildung 123: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
(T_{Stack} = 170 C, Anode: 80% H₂, 0-3% CO, X=70-80%, Kathode: Luft, X=50%)

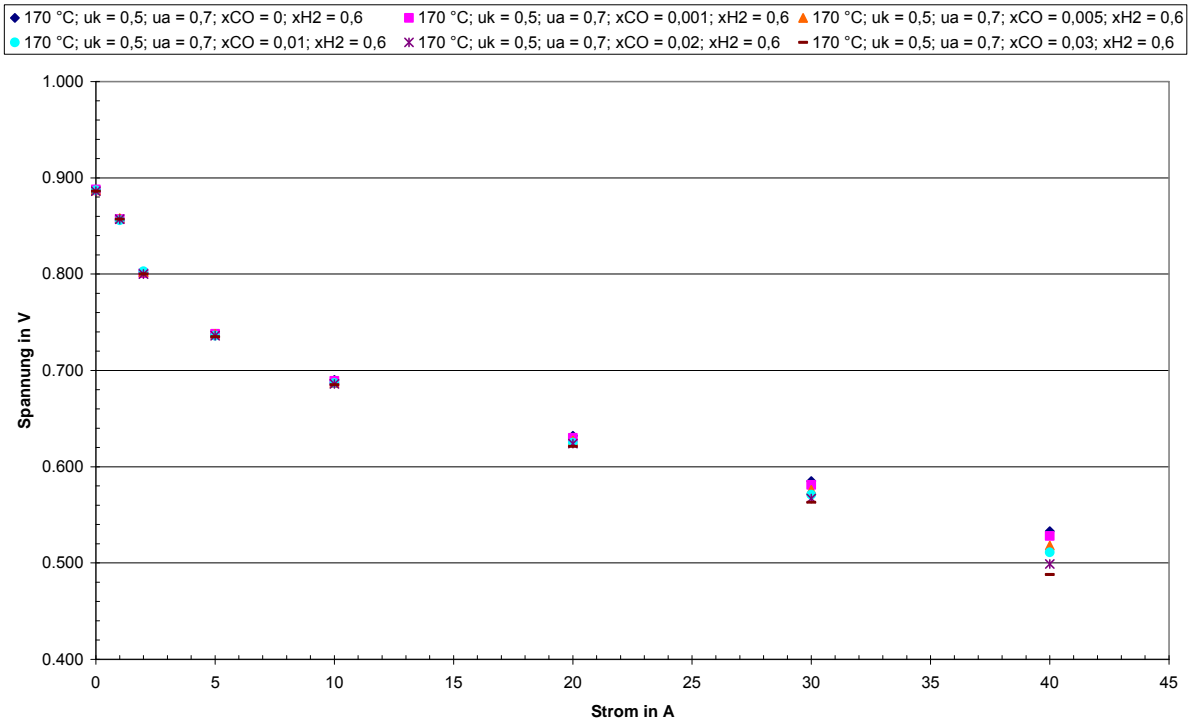


Abbildung 124: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
(T_{Stack} = 170 C, Anode: 80% H₂, 0-3% CO, X=70-80%, Kathode: Luft, X=50%)

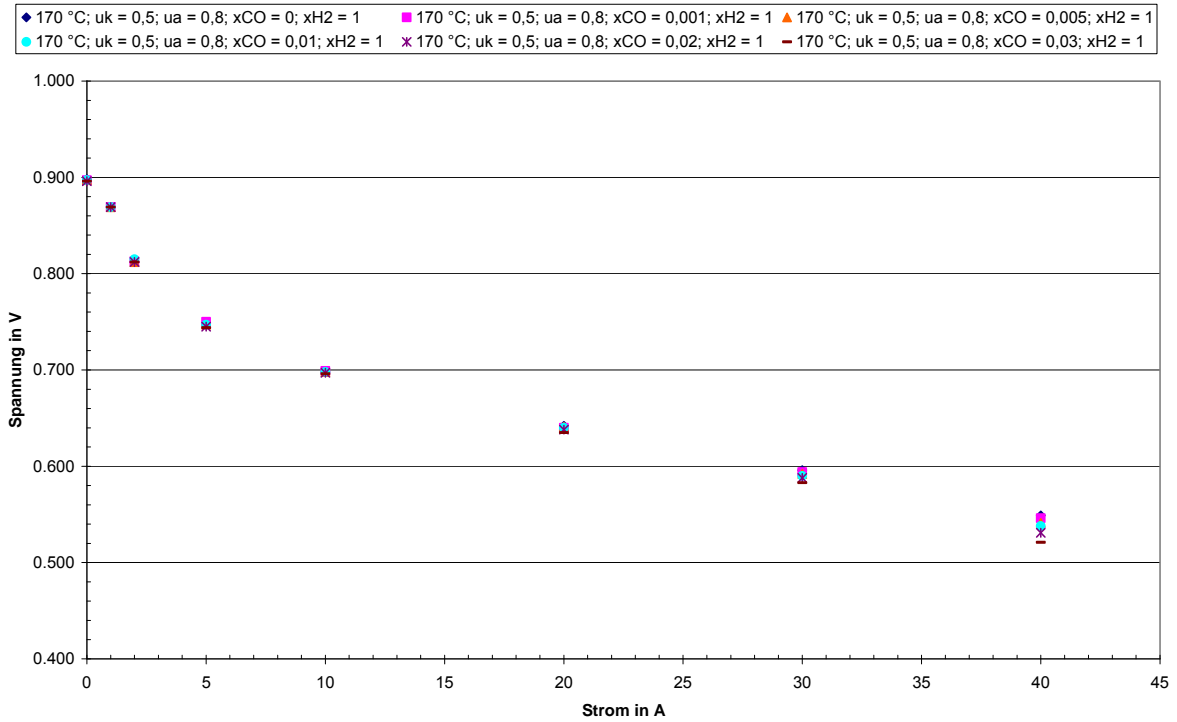


Abbildung 125: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
(TStack = 170 C, Anode: 100% H₂, 0-3% CO, X=70-80%, Kathode: Luft, X=50%)

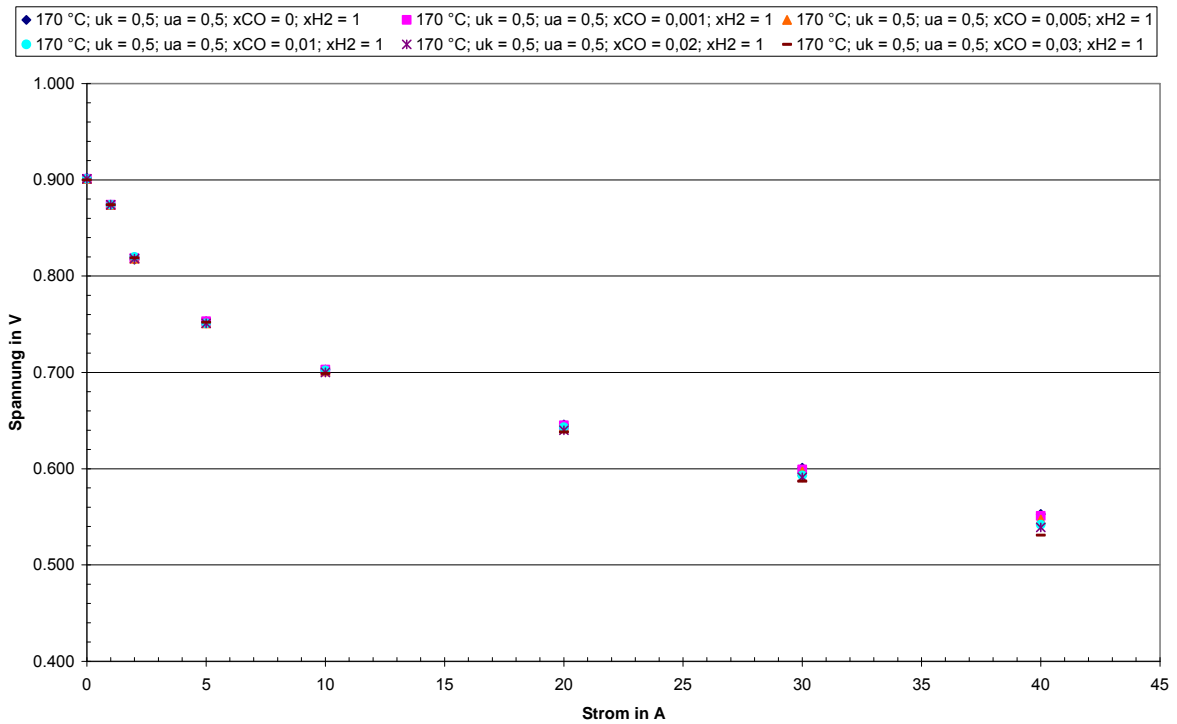


Abbildung 126: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
(TStack = 170 C, Anode: 100% H₂, 0-3% CO, X=70-80%, Kathode: Luft, X=50%)

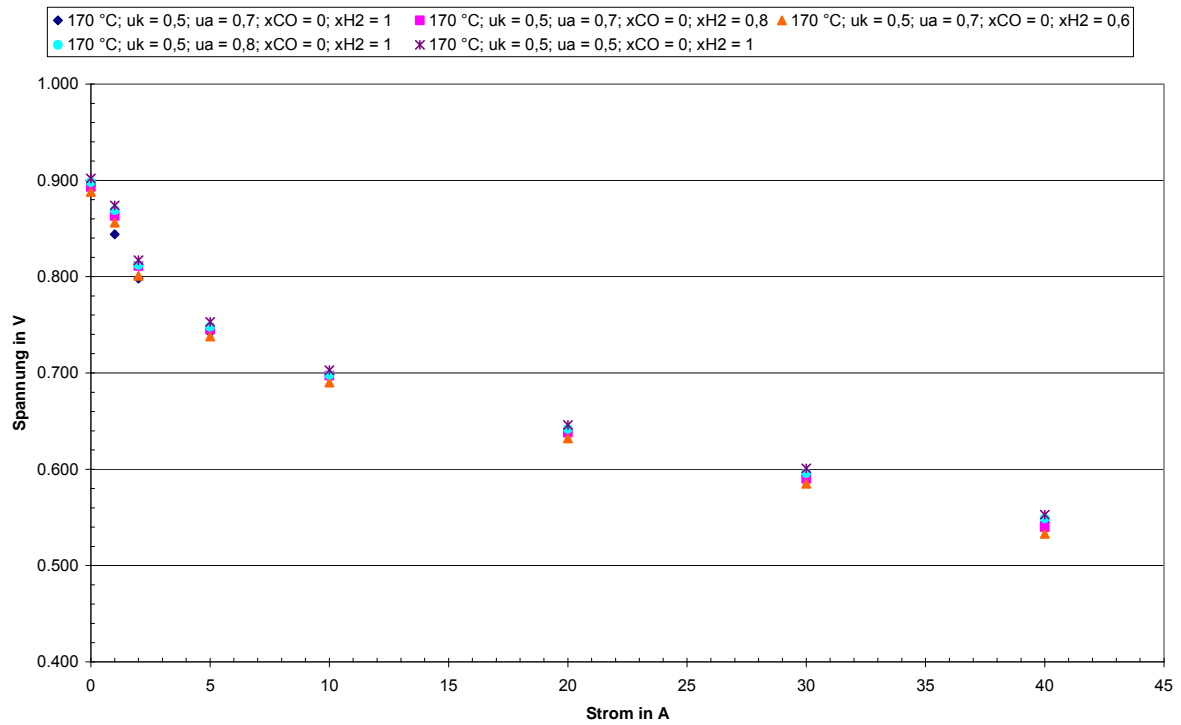


Abbildung 127: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)

(TStack = 170 C, Anode: 60-100% H₂, 0% CO, X=50-80%, Kathode: Luft, X=50%)

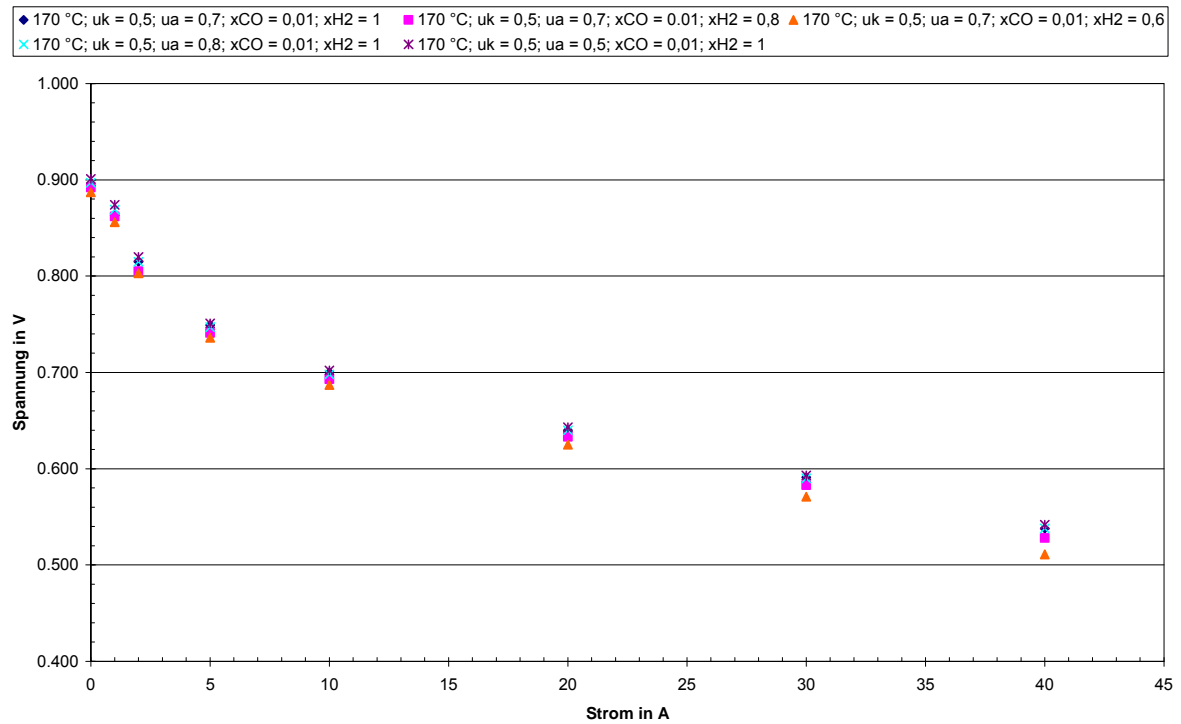


Abbildung 128: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)

(TStack = 170 C, Anode: 60-100% H₂, 1% CO, X=50-80%, Kathode: Luft, X=50%)

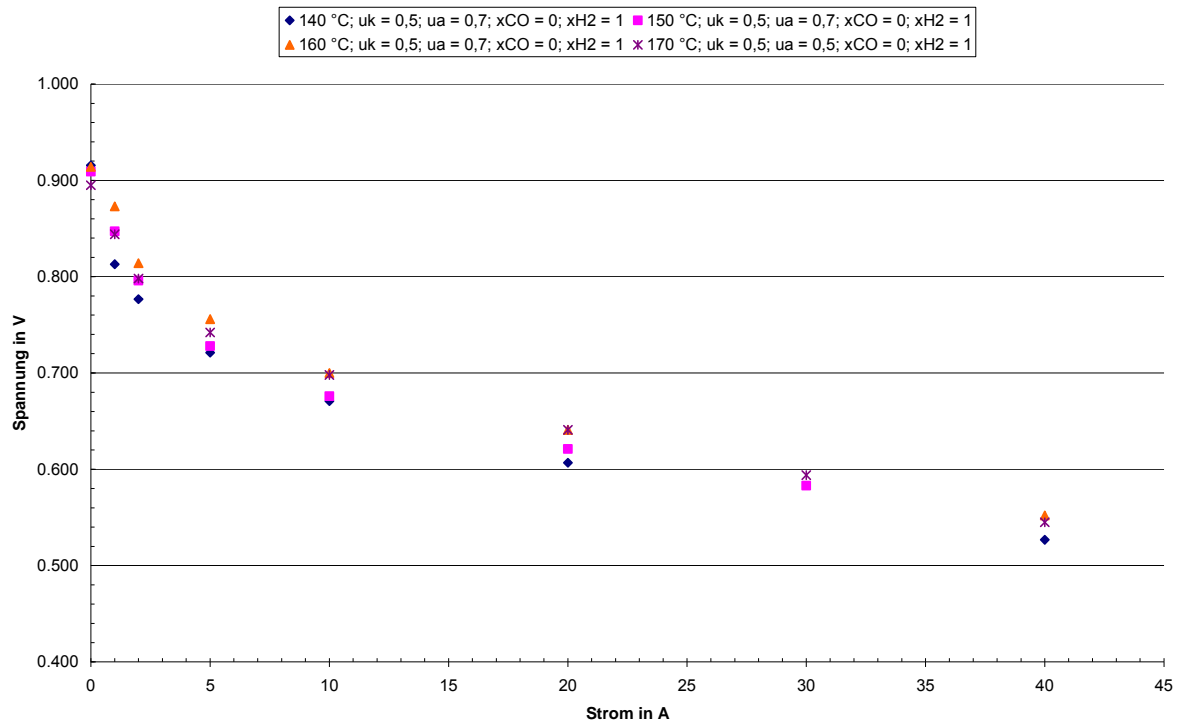


Abbildung 129: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140-170 C, Anode: 100% H₂, 0% CO, X=50-70%, Kathode: Luft, X=50%)

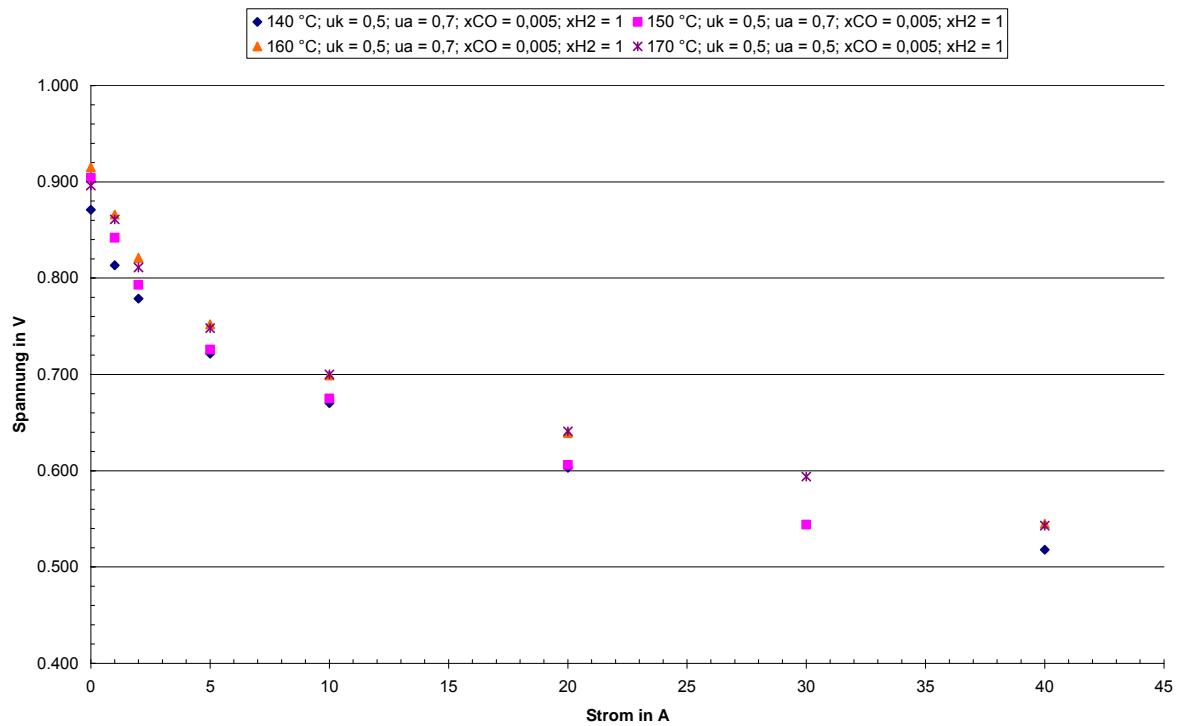


Abbildung 130: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140-170 C, Anode: 100% H₂, 0,5% CO, X=50-70%, Kathode: Luft, X=50%)

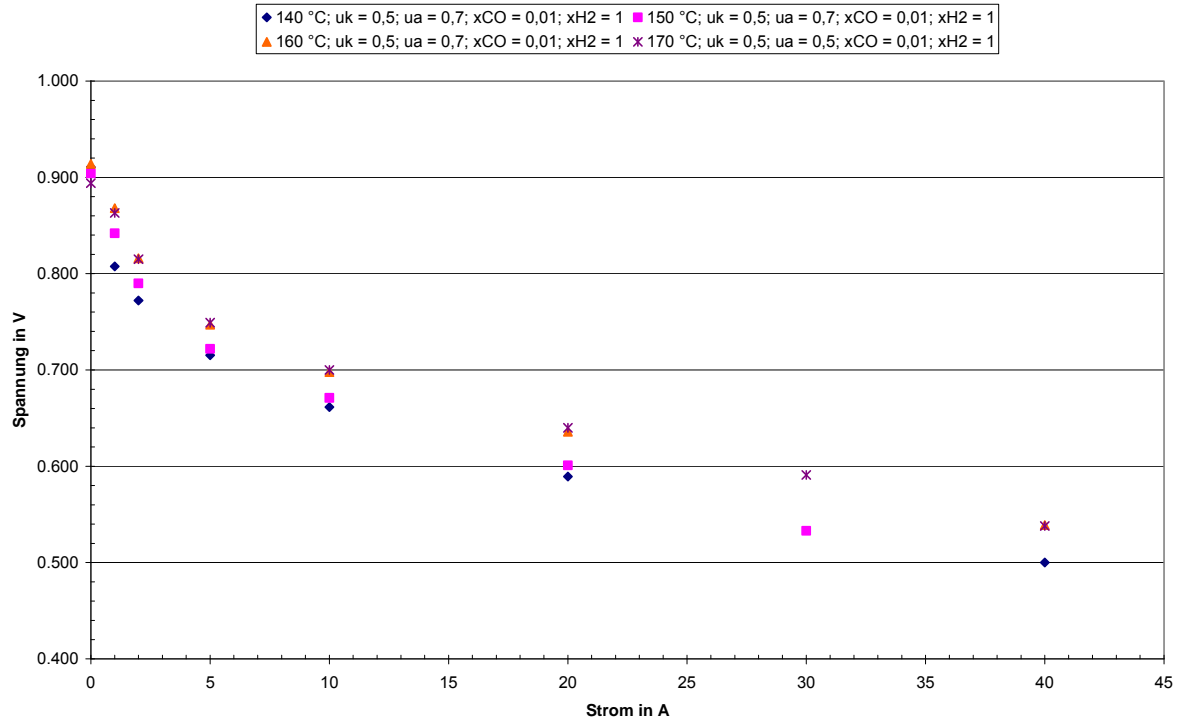


Abbildung 131: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)

(TStack = 140-170 C, Anode: 100% H₂, 1% CO, X=50-70%, Kathode: Luft, X=50%)

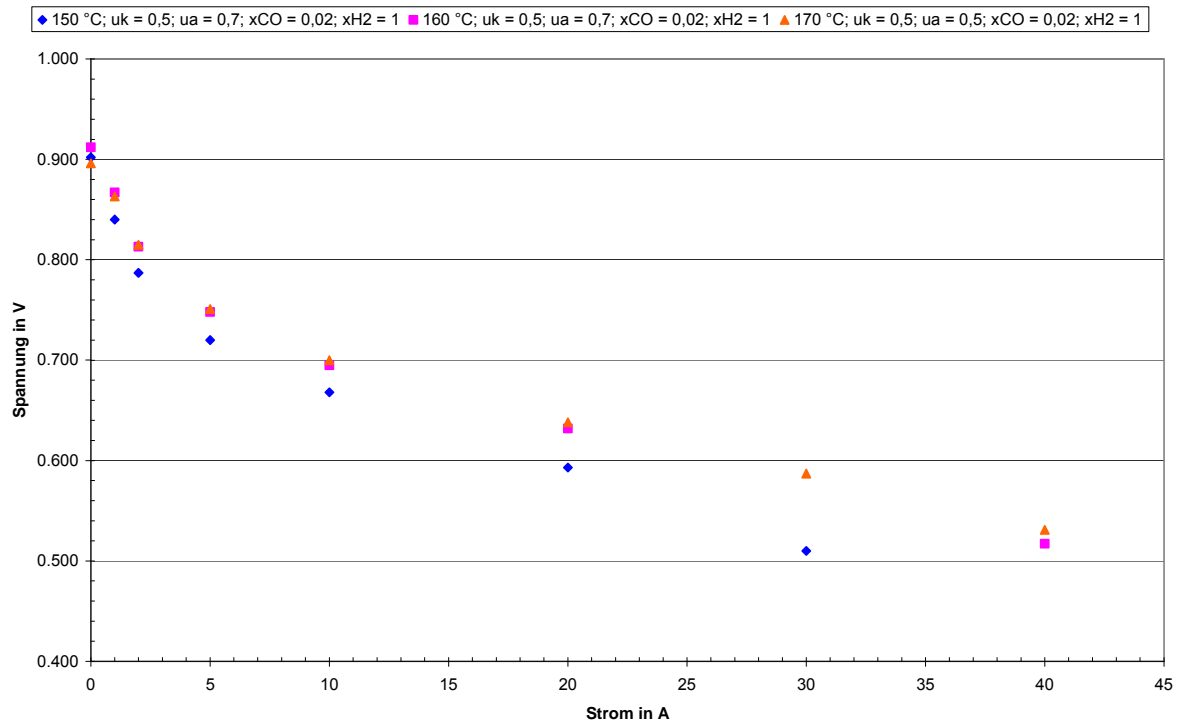


Abbildung 132: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)

(TStack = 150-170 C, Anode: 100% H₂, 2% CO, X=50-70%, Kathode: Luft, X=50%)

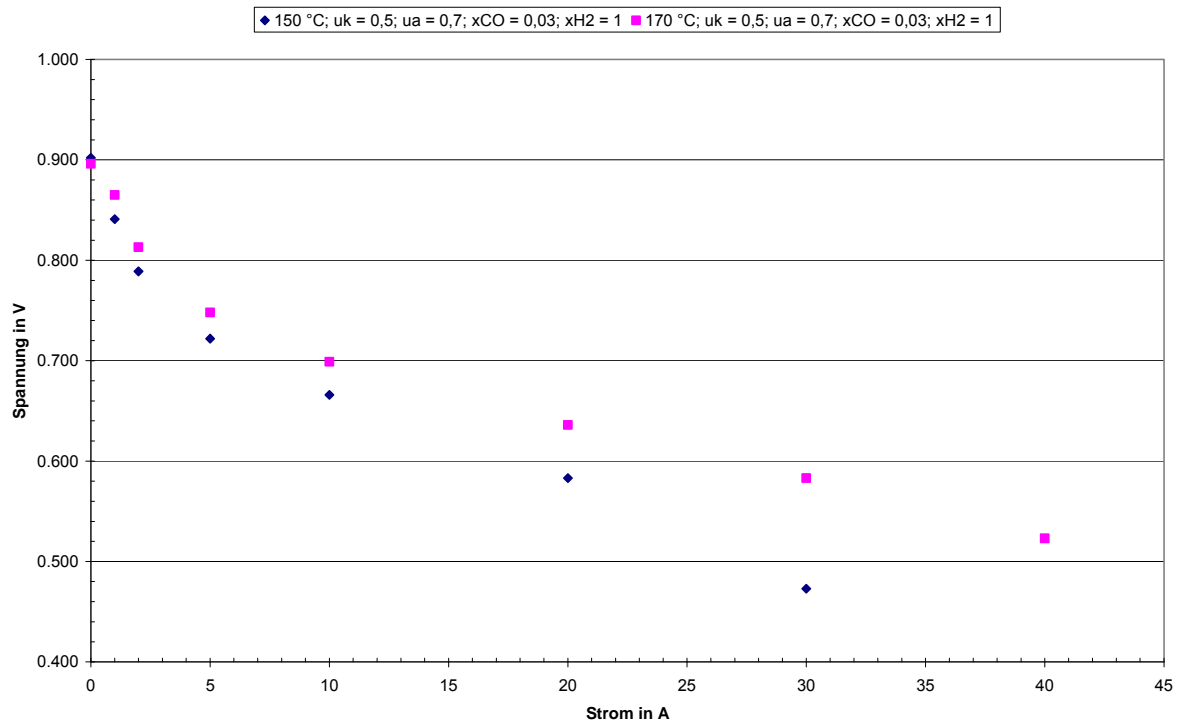


Abbildung 133: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)

(TStack = 150-170 C, Anode: 100% H₂, 3% CO, X=70%, Kathode: Luft, X=50%)

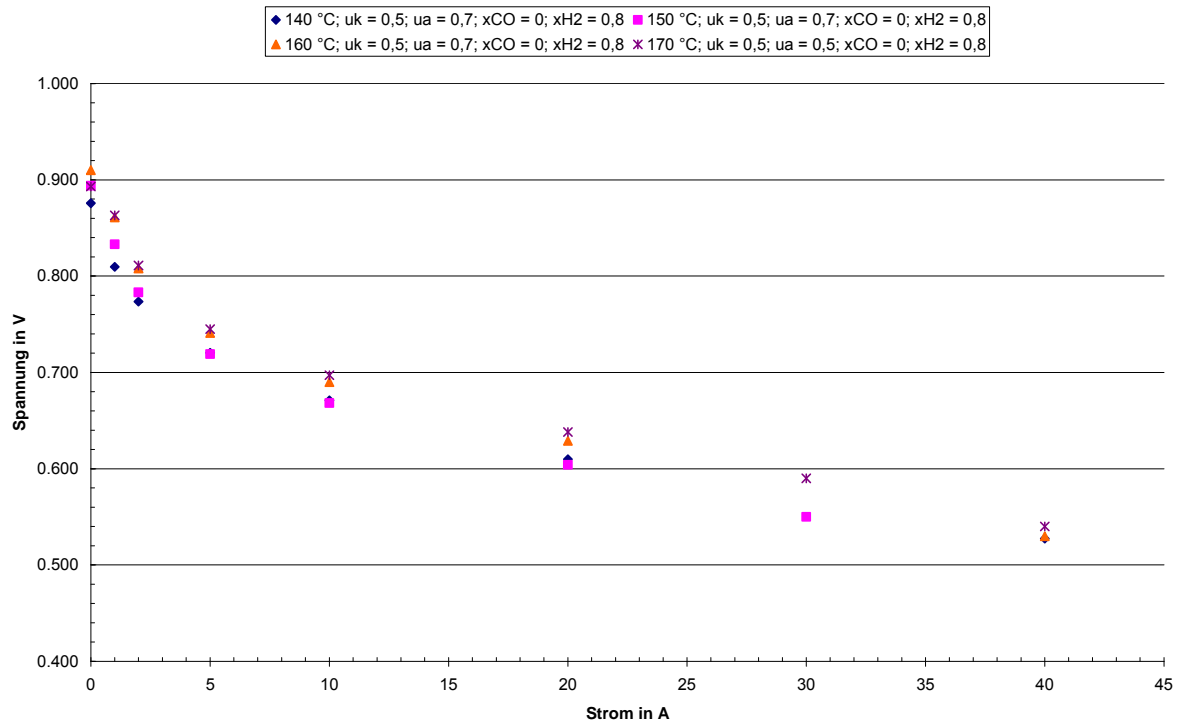


Abbildung 134: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)

(TStack = 150-170 C, Anode: 100% H₂, 3% CO, X=70%, Kathode: Luft, X=50%)

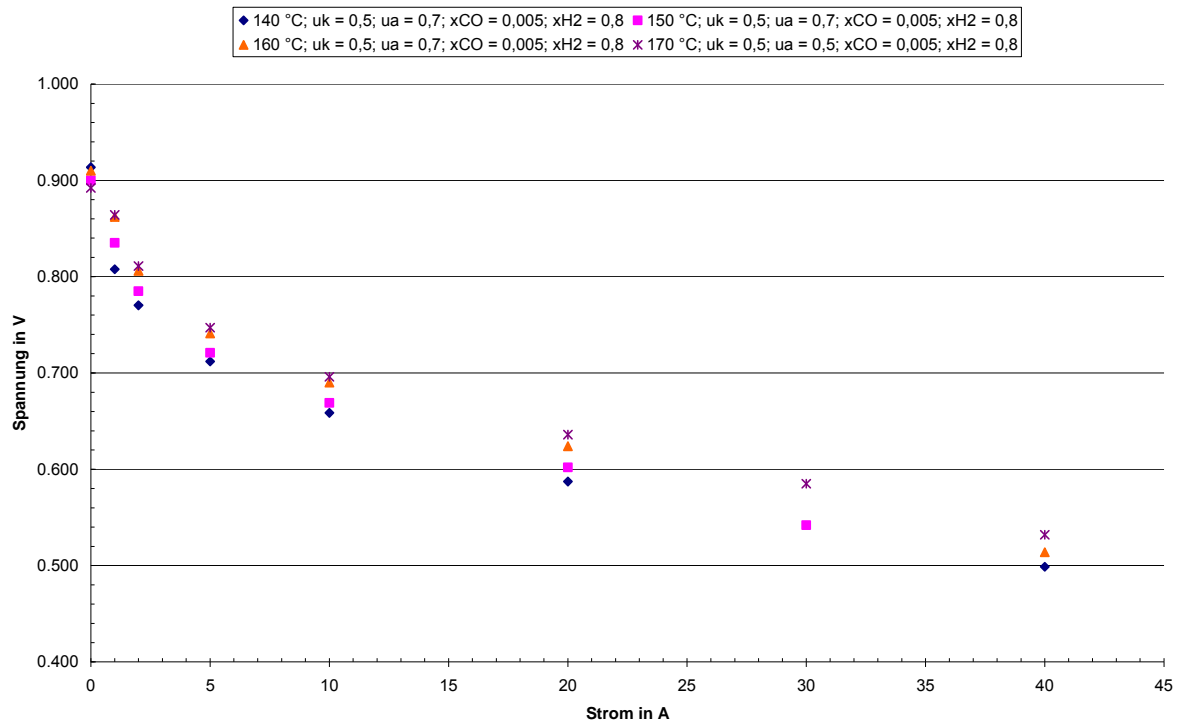


Abbildung 135: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)

(TStack = 140-170 C, Anode: 80% H₂, 0,5% CO, X=50-70%, Kathode: Luft, X=50%)

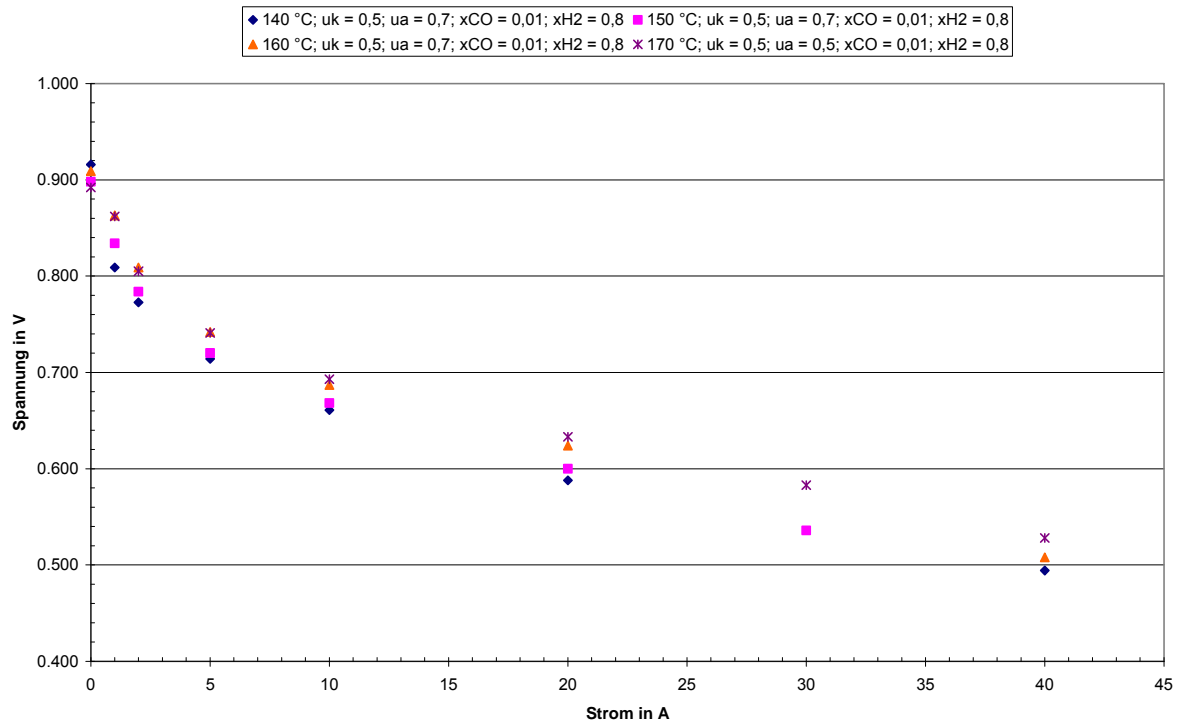


Abbildung 136: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)

(TStack = 140-170 C, Anode: 80% H₂, 1% CO, X=50-70%, Kathode: Luft, X=50%)

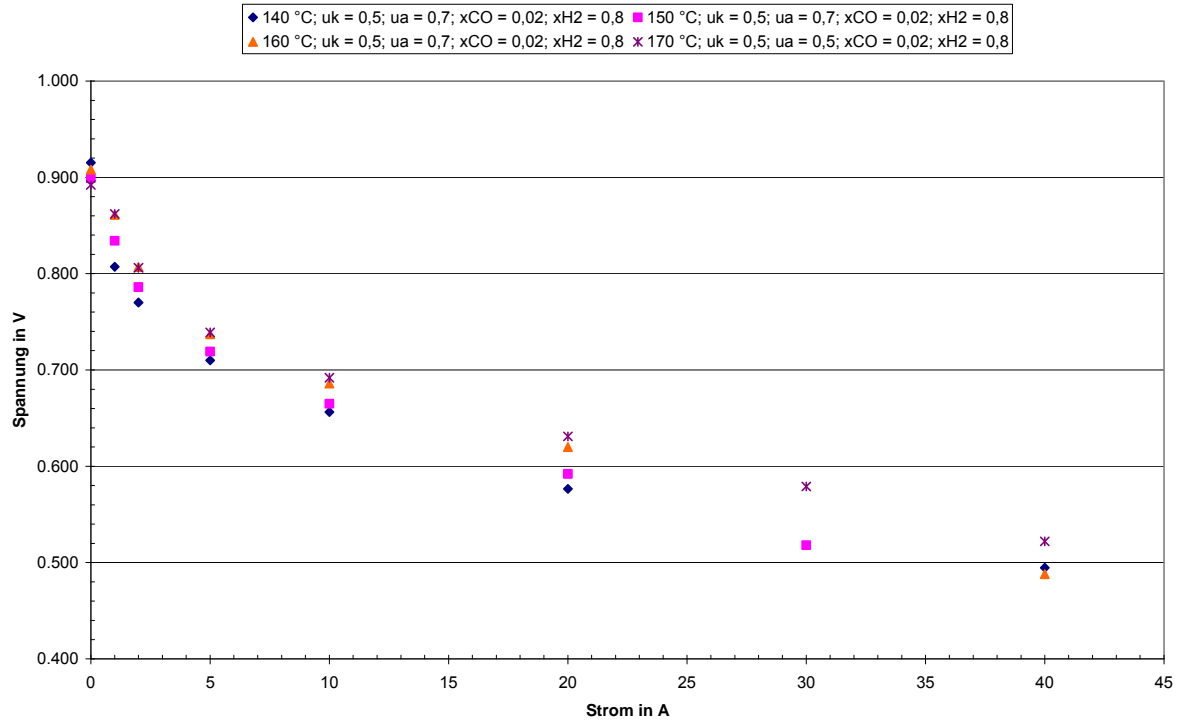


Abbildung 137: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140-170 C, Anode: 80% H₂, 2% CO, X=50-70%, Kathode: Luft, X=50%)

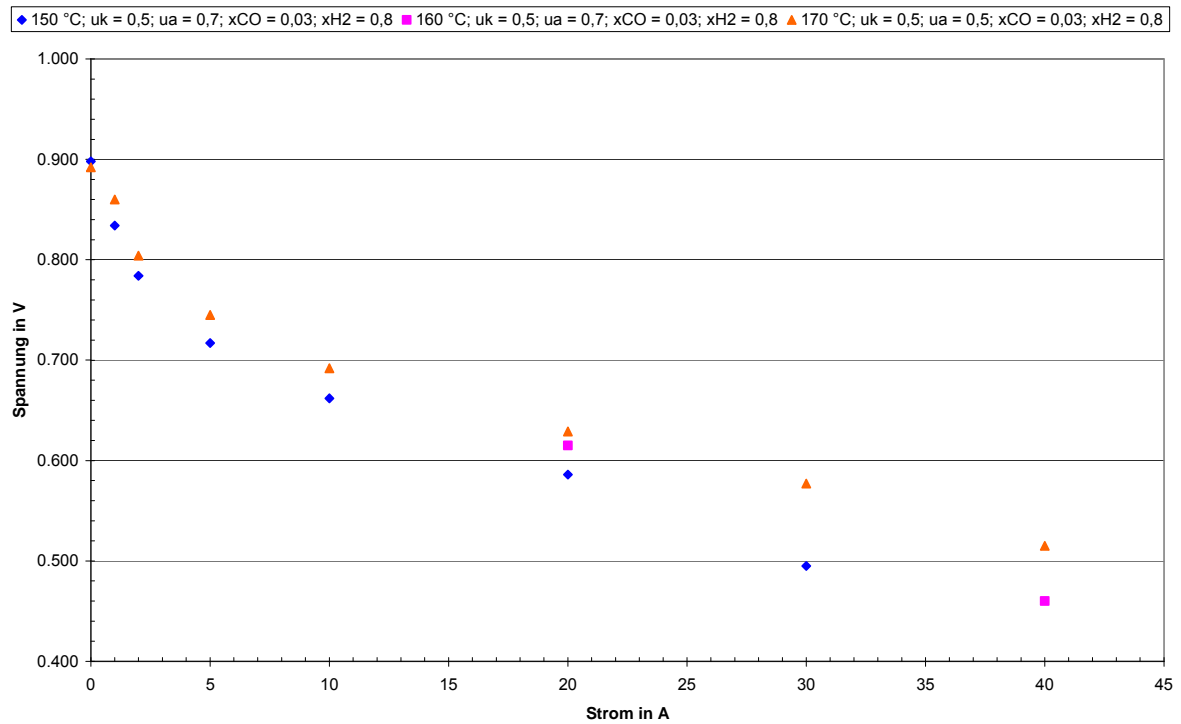


Abbildung 138: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 150-170 C, Anode: 80% H₂, 3% CO, X=50-70%, Kathode: Luft, X=50%)

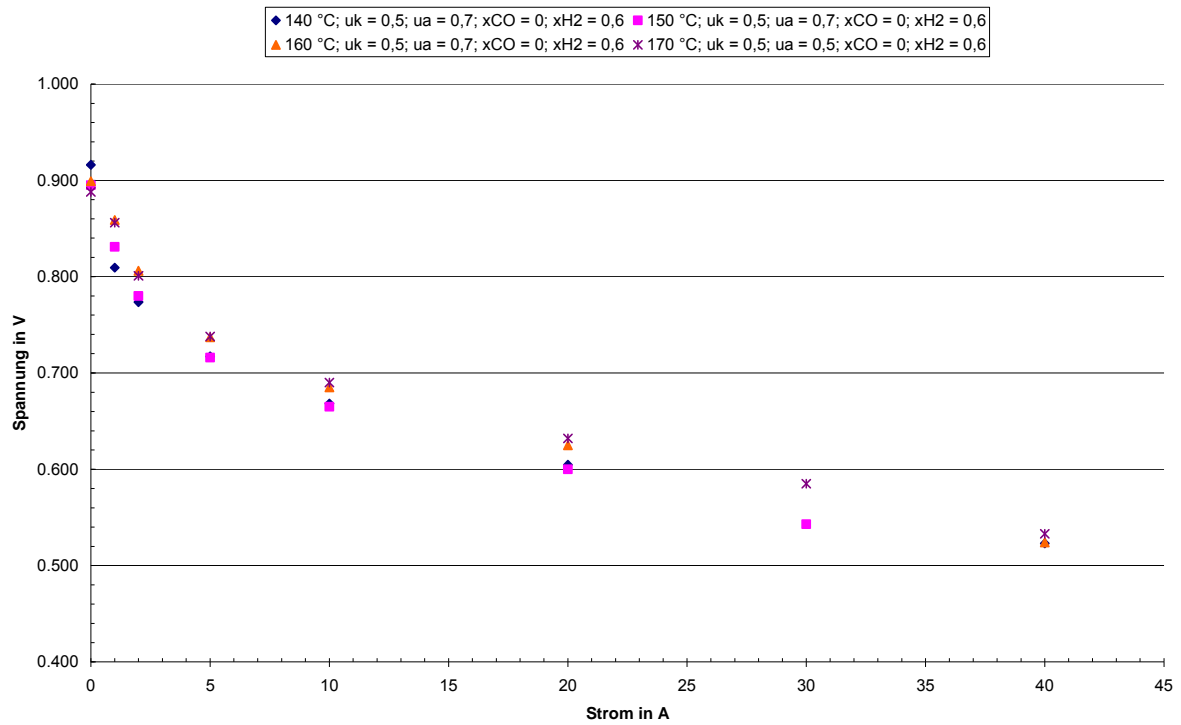


Abbildung 139: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140-170 C, Anode: 60% H₂, 0% CO, X=50-70%, Kathode: Luft, X=50%)

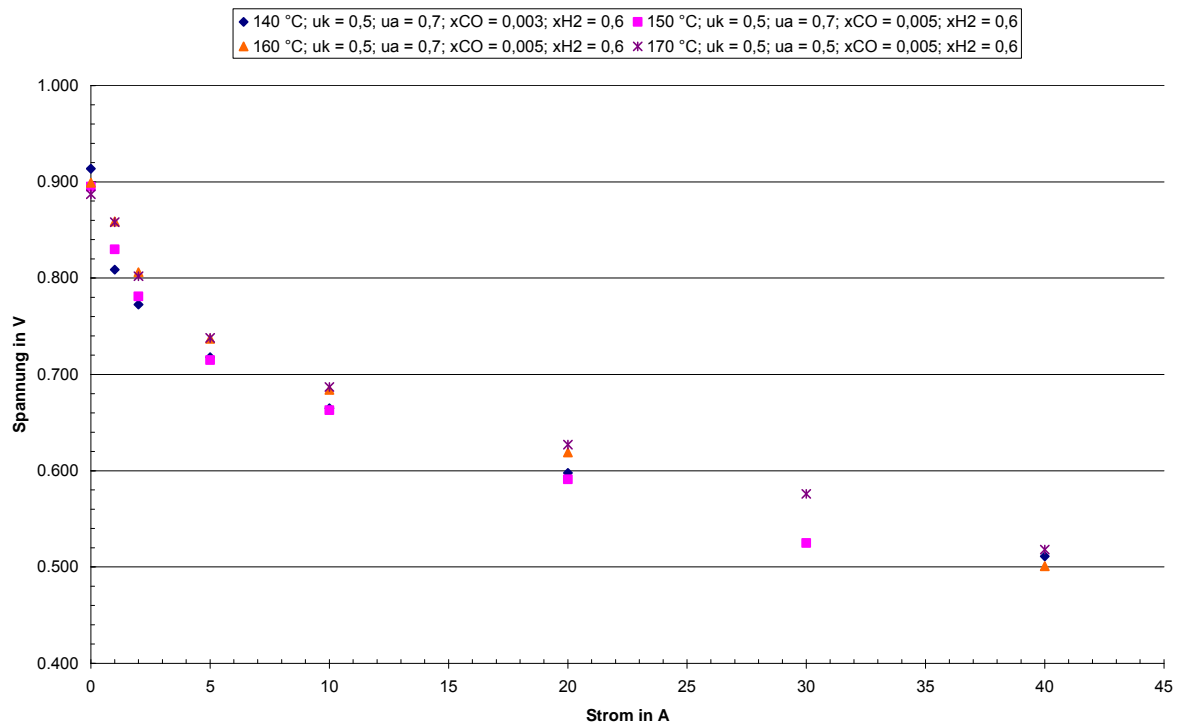


Abbildung 140: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)
 (TStack = 140-170 C, Anode: 60% H₂, 0,3-0,5% CO, X=50-70%, Kathode: Luft, X=50%)

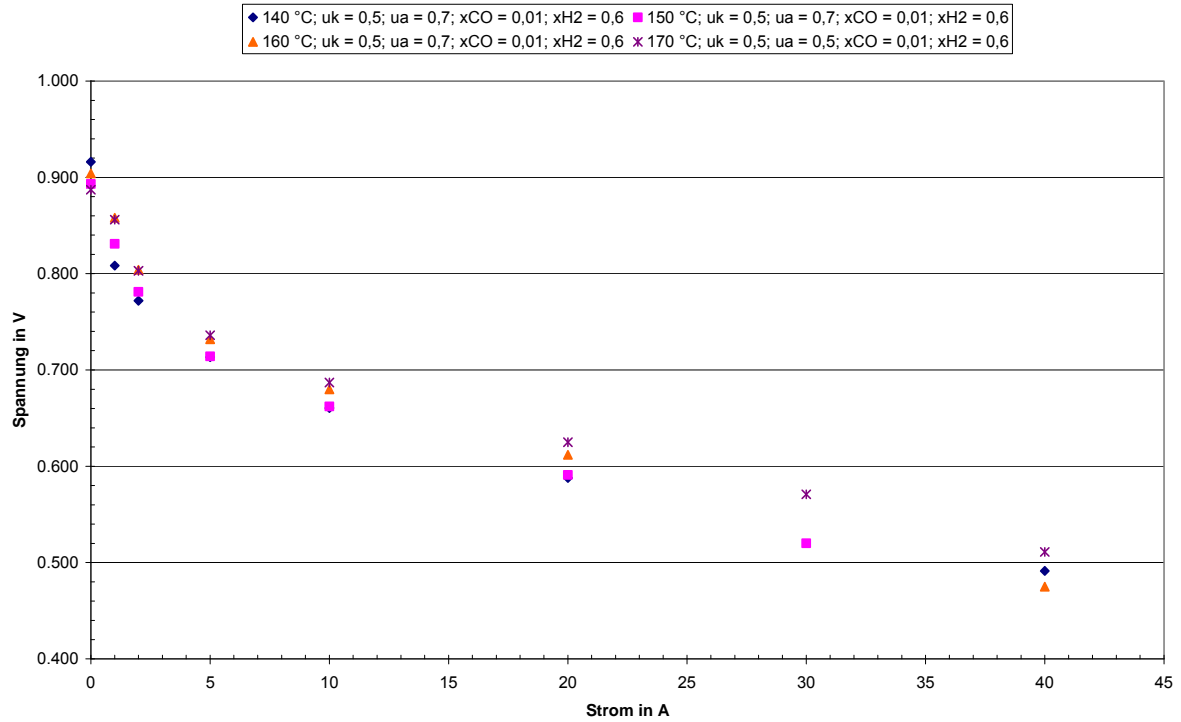


Abbildung 141: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)

(TStack = 140-170 C, Anode: 60% H₂, 1% CO, X=50-70%, Kathode: Luft, X=50%)

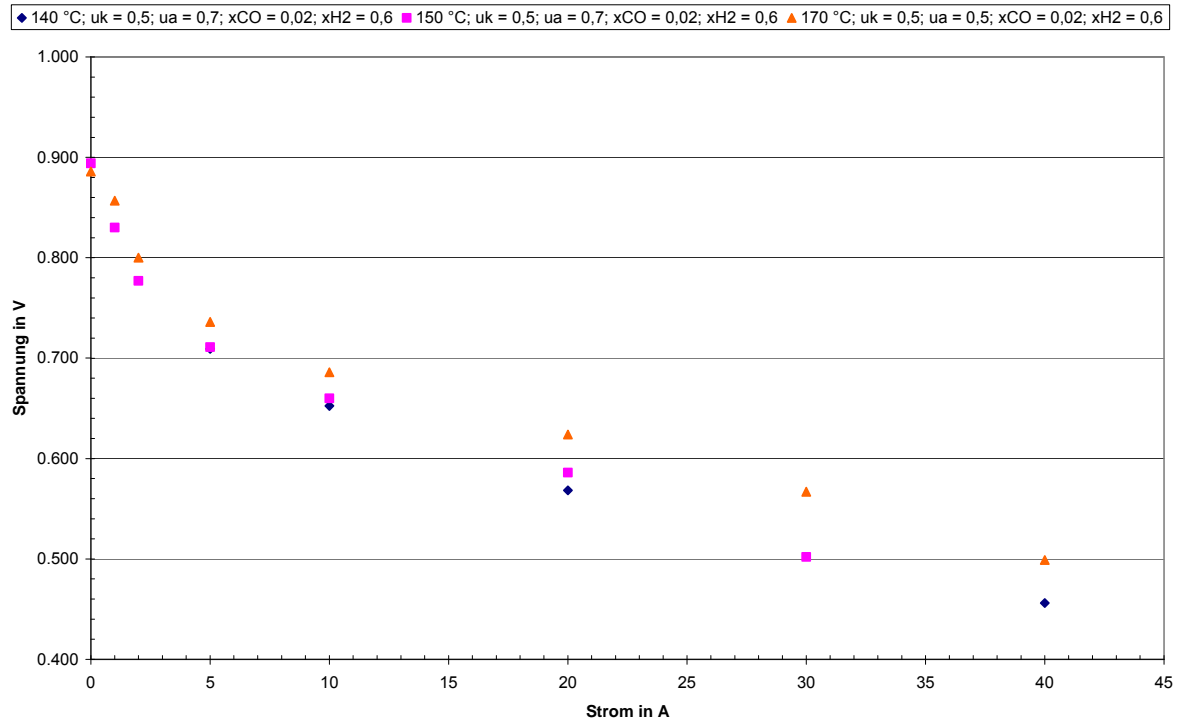


Abbildung 142: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)

(TStack = 140-170 C, Anode: 60% H₂, 2% CO, X=50-70%, Kathode: Luft, X=50%)

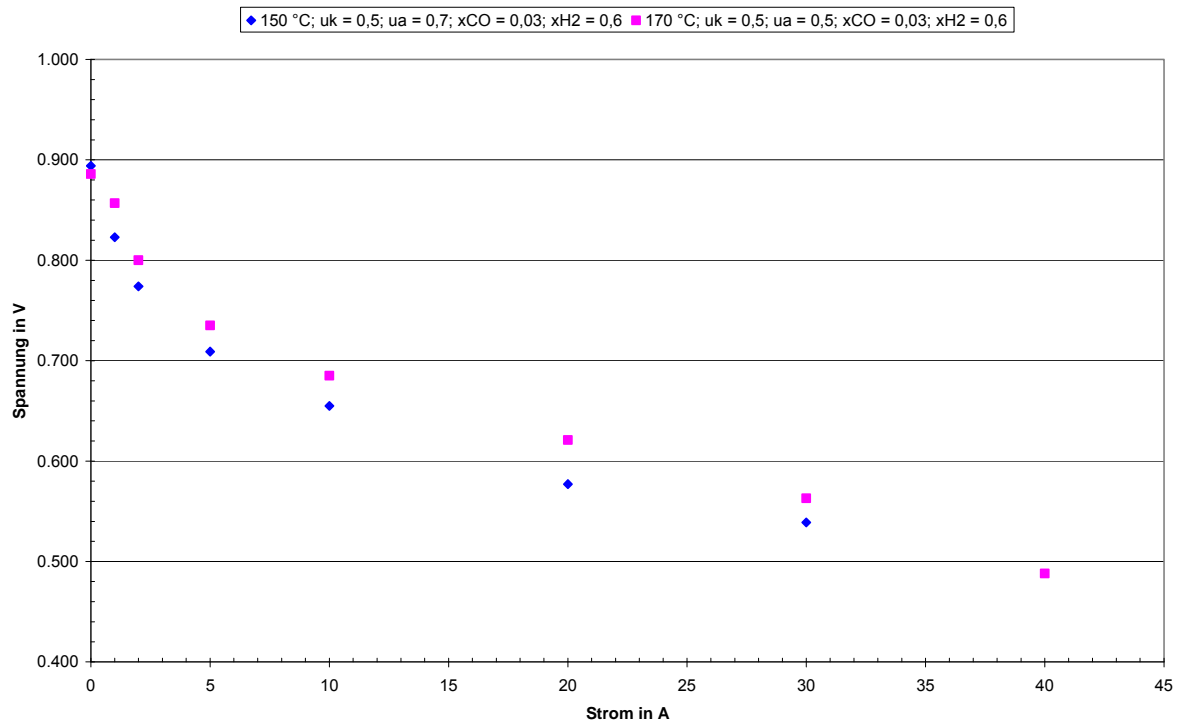


Abbildung 143: Strom-Spannungs-Kennlinie HT-PEMFC-Stack (6-Zeller)

(TStack = 150-170 C, Anode: 60% H₂, 3% CO, X=50-70%, Kathode: Luft, X=50%)