

Analyse des Betriebsverhaltens von Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

Lukas Lücke

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

Analyse des Betriebsverhaltens von Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

Lukas Lüke

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 192

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-909-6

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
 Zentralbibliothek, Verlag
 52425 Jülich
 Tel.: +49 2461 61-5368
 Fax: +49 2461 61-6103
 E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
 www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2013

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 192

D 82 (Diss., RWTH Aachen, University, 2013)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-909-6

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Analyse des Betriebsverhaltens von Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

von Lukas Lücke

Kurzfassung:

Eine vielversprechende Einsatzmöglichkeit für Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen ist die effiziente Bordstromversorgung von Nutzfahrzeugen. Durch die Kombination mit einem Brenngaserzeugungssystem kann derselbe Brennstoff wie für den Hauptantrieb eingesetzt werden. Die Brennstoffzelle wird dabei mit einem wasserstoffreichen Brenngas versorgt, in dem neben Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Wasser vor allem auch Kohlenstoffmonoxid präsent ist. Für einen Einsatz in dieser Umgebung ist die Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle aufgrund ihrer hohen Toleranz gegenüber Kohlenstoffmonoxid besonders geeignet.

Vor diesem Hintergrund besteht die Herausforderung, die Betriebsführung der Brennstoffzellen-Stacks hinsichtlich hoher Leistungsdichte, Effizienz und Lebensdauer zu optimieren. Der hier gewählte Ansatz ist die kombinierte Analyse sowohl des lokalen als auch des globalen Betriebsverhaltens. Durch die kombinierte Analyse lokaler und globaler Leistung in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen werden Zusammenhänge sichtbar, die bei ausschließlich globaler Analyse verborgen bleiben. Die lokale Leistungsanalyse erfolgt dabei in Form von Stromdichteverteilungsmessungen. Dafür wird in den Stackaufbau eine maßgeschneiderte Stromdichteverteilungsmessplatine integriert.

Mit der entwickelten Methodik wird die Abhängigkeit des Betriebsverhaltens von Brenngaszusammensetzung, Stöchiometrie, Strömungsführung und Temperatursteuerung untersucht. Dabei wird das Betriebsverhalten sowohl unter dem Gesichtspunkt des direkten Einflusses der Betriebsparameter auf die Leistungscharakteristik der Brennstoffzelle als auch auf die zeitliche Veränderung der Leistungscharakteristik, üblicherweise als Alterung bezeichnet, betrachtet.

Das verbesserte Verständnis des Betriebsverhaltens von mit Reformat betriebenen Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen-Stacks führt zu optimierten Betriebsstrategien. Einer der wesentlichen Schlüsse ist dabei, dass eine Homogenisierung der Stromdichteverteilung über der aktiven Fläche die Langzeitstabilität der Brennstoffzellen-Stacks erhöhen kann.

Operational Analysis of High Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells

By Lukas Lücke

Abstract:

A promising application for high temperature polymer electrolyte fuel cells is the efficient electrical onboard power supply of commercial vehicles. By combining the fuel cell with a fuel processing system the same fuel as for the main engine can be used. In this case the fuel cell will be supplied with reformat gas consisting mainly of hydrogen, nitrogen, carbon dioxide, water and carbon monoxide. In such an environment the use of high temperature polymer electrolyte fuel cells is favorable because of their high tolerance to carbon monoxide.

Under these conditions it is a challenge to optimize the operation of fuel cell stacks regarding power density, efficiency and longevity. The chosen approach is the combined analysis of the local and global operating characteristics of the fuel cells. By the combined analysis interrelationships are revealed, which would otherwise remain concealed. For local analysis the current density distribution across the active cell area was measured by introducing a tailor made measuring board into the stack assembly.

With the developed method the influence of fuel composition, stoichiometry, flow and thermal management on the operating characteristics is evaluated. This covers the direct influence on power and efficiency as well as the influence on the development of power and efficiency over time. The latter is usually addressed as degradation of fuel cells.

The improved understanding of reformat supplied high temperature polymer electrolyte fuel cell stacks leads to optimized operating strategies. One major conclusion is that the longevity of the fuel cell stacks can be increased by a homogenization of the current density distribution over the active cell area.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG	1
2	GRUNDLAGEN UND STAND DER TECHNIK	3
2.1	Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (HT-PEFC)	3
2.2	HT-PEFCs im Betrieb mit Dieselreformat	4
2.3	HT-PEFC-Stacks	4
2.4	Wirkungsgrad und Leistung	6
2.4.1	Wirkungsgrad	6
2.4.2	Leistungscharakteristik	8
2.4.3	Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Leistungscharakteristik	9
2.5	Alterung	10
2.5.1	Verkleinerung der Katalysator-Fläche durch Pt-Agglomeration	12
2.5.2	Verringerung der Elektrolyt-Leitfähigkeit	14
2.5.3	Phosphorsäure-Verlust	15
2.5.4	Membranschädigung	17
2.5.5	Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Alterung	17
2.6	Stromdichteverteilungsmessung	19
3	EXPERIMENTELLES	21
3.1	Aufbau von Stacks und Einzelzellen	21
3.1.1	Stacks	21
3.1.2	Einzelzellen	25
3.2	Betrieb von Stacks und Einzelzellen	27
3.3	Messmethoden	28
3.3.1	Aufnahme von Polarisationskurven	28
3.3.2	Stromdichteverteilungsmessung	28
3.3.3	Temperaturmessung	32
3.3.4	Impedanzspektroskopie	33
3.4	Fehleranalyse	33
3.4.1	Zellspannungsmessung	33
3.4.2	Stromdichteverteilungsmessung	36
4	DER EINFLUSS DER REFORMATKOMPONENTEN AUF DIE LEISTUNG	45
4.1	Kohlenmonoxid (CO)	45
4.2	Stickstoff (N ₂) und Kohlendioxid (CO ₂)	49

4.3 Methan (CH ₄)	54
4.4 Wasser (H ₂ O).....	54
4.5 Fazit: Verdünnung und Vergiftung.....	55
5 ORTSAUFGELOSTE ANALYSE DES STATIONÄREN BETRIEBSVERHALTENS.....	57
5.1 Die lokale Variabilität der Gaszusammensetzung	58
5.1.1 Brenngaszusammensetzung am Gasauslass.....	59
5.1.2 Konzentrationsverlauf im Kanal	62
5.1.3 Strömungsführung über der Zellfläche.....	65
5.2 Stromdichteverteilung	66
5.2.1 Stromdichteverteilung im Betrieb mit H ₂ und Luft	67
5.2.2 Stromdichteverteilung im Betrieb mit Reformat und Luft.....	71
5.2.3 Vergleich von Gleichstrom und Gegenstrom	74
5.3 Temperaturverteilung	76
5.3.1 Messung der Temperaturverteilung über der Zellfläche	76
5.3.2 Der Einfluss der Temperaturverteilung auf die Stromdichteverteilung	79
5.4 Fazit: Ortsaufgelöste Leistungsanalyse	81
6 DER EINFLUSS DER BETRIEBSFÜHRUNG AUF DIE ALTERUNG.....	83
6.1 Messung der Alterung	83
6.2 Der Einfluss der Temperatur auf die Alterung	88
6.3 Der Einfluss des Reformatbetriebs auf die Alterung.....	91
6.4 Der Einfluss der Strömungsführung auf die Alterung	93
6.5 Lokale Alterung – Unterschiede zwischen den einzelnen Zellen.....	95
6.6 Lokale Alterung – Unterschiedliche Leistungsentwicklung in der Zellfläche.....	97
6.7 Alterungsexperimente an Modellzellen	100
6.7.1 Irreversible lokale Alterung	104
6.7.2 Reversible lokale Alterung	106
6.8 Fazit: Alterung.....	107
7 DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG	109
7.1 Diskussion.....	109
7.2 Zusammenfassung.....	113
8 LITERATURVERZEICHNIS	115
9 ANHANG.....	125
9.1 Anhang zu Kapitel 2	125
9.1.1 Zusammensetzung von Dieselreformat	125

9.1.2	Alterungsraten von Stacks und Einzelzellen	126
9.1.3	Abhängigkeit der Alterung von der Last nach [59]	128
9.2	Anhang zu Kapitel 3	128
9.2.1	Leistungscharakteristik verschiedener MEA-Chargen	128
9.2.2	Datenblätter lange Zelle	130
9.2.3	Daten Monte-Carlo-Simulation	131
9.2.4	Ergänzungen zur Berechnung der Querleitfähigkeit	132
9.3	Anhang zu Kapitel 5	135
9.3.1	Berechnung von Stromdichteprofilen	135
9.3.2	Berechnung der Stromdichtespreizung	136
9.3.3	Zellspannung Stack	137
9.3.4	Interferenzmuster im Dummy-Stack	137
9.3.5	Wärmebilanz Stack	138
9.3.6	Differenz Temperaturdaten H ₂ -Betrieb und Reformat-Betrieb	139
9.4	Anhang zu Kapitel 6	140
9.4.1	Versuchsdaten Alterungsversuche	140
9.4.2	Unterschiedliche Zellalterung in Stacks	140
9.4.3	Zellspannungsverläufe lange Zelle	141
9.4.4	Temperaturverteilung lange Zelle	142
9.5	Abbildungsverzeichnis	143
9.6	Tabellenverzeichnis	147
9.7	Abkürzungsverzeichnis	148
9.8	Formelzeichen	150

1 Einleitung und Aufgabenstellung

In Brennstoffzellen wird direkt und kontinuierlich chemisch gebundene Energie in elektrische umgewandelt. Aufgrund der direkten Energieumwandlung können höhere Wirkungsgrade erzielt werden als in Verbrennungskraftmaschinen, deren maximaler thermischer Wirkungsgrad durch den Carnot-Faktor limitiert ist [1].

Brennstoffzellen stehen in ihrer Funktion als Energiewandler in direkter Konkurrenz zu etablierten Technologien zur Bereitstellung elektrischer Energie wie beispielsweise Dieselgeneratoren. Deshalb sind die Anforderungen bezüglich Leistungsdichte und Wirkungsgrad hoch. Gleichzeitig müssen Brennstoffzellen hinsichtlich ihrer Investitions- und Betriebskosten konkurrenzfähig sein. In diesem Zusammenhang ist auch eine möglichst lange Lebensdauer erforderlich, um die auf die Gesamtbetriebszeit bezogenen Kosten zu minimieren. Zudem stellt die Verwendung von Wasserstoff (H_2) als Brennstoff eine Herausforderung bezüglich seiner Produktion, Verteilung und Speicherung dar.

Anhand ihres Elektrolyten lassen sich Brennstoffzellen in verschiedene Klassen einteilen. Eine davon ist die der Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (PEFC, *polymer electrolyte fuel cell*). In den meisten PEFCs kommen als Elektrolyt Membranen auf der Basis von Perfluorsulfonsäure (PFSA, *perfluorosulphonic acid*), zum Beispiel Nafion[®], zum Einsatz [2]. Eine Alternative zur Verwendung von PFSA-Membranen, die ausschließlich in feuchter Umgebung und deshalb bei Umgebungsdruck nur bis zur Siedetemperatur von Wasser betrieben werden können, ist der Einsatz von phosphorsäuredotierten Polybenzimidazolmembranen (PBI-Membranen) [3, 4]. Durch den Einsatz dieses alternativen Polymerelektrolyt-Systems ist ein stabiler Betrieb im Temperaturbereich über 150 °C ohne Befeuchtung möglich [5]. Aufgrund ihrer höheren Betriebstemperatur von typischerweise 140 °C bis 180 °C wird diese Brennstoffzelle im Folgenden als Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (HT-PEFC, *high temperature polymer electrolyte fuel cell*) in Abgrenzung zur Niedertemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (LT-PEFC, *low temperature polymer electrolyte fuel cell*) bezeichnet.

Vielversprechend ist der Einsatz eines HT-PEFC-Systems als Hilfsstromaggregat (APU, *auxiliary power unit*). Auf diese Weise kann beispielsweise der an Bord von Lastkraftwagen mitgeführte Dieselmotorkraftstoff effizienter für die Stromerzeugung genutzt werden als mit dem im Leerlauf betriebenen Primärtrieb [6]. In einem in die APU integrierten Brenngaserzeugungssystem wird dabei Diesel in ein wasserstoffreiches Reformat umgewandelt und der Brennstoffzelle zugeführt. Wesentlicher Vorteil der HT-PEFC gegenüber der LT-PEFC ist in diesem Zusammenhang ihre erhöhte Resistenz gegenüber dem im Reformat enthaltenen Katalysatorgift Kohlenstoffmonoxid (CO) [4].

Im Rahmen dieser Arbeit soll das Betriebsverhalten von dieselreformatbetriebenen HT-PEFCs experimentell analysiert werden. Ausgangslage stellt ein HT-PEFC-Stackkonzept dar, auf dessen Basis Stacks bis zu einer Leistungsklasse von 5 kW für den Betrieb in einer APU aufgebaut wurden. Die diese Arbeit leitende Frage ist, wie HT-PEFC-Stacks betrieben werden müssen, um den eingangs genannten Herausforderungen für einen erfolgreichen Einsatz von Brennstoffzellen bestmöglich zu begegnen. Voraussetzung dafür ist ein Verständnis des Betriebsverhaltens von HT-PEFCs. Bei der Analyse des Einflusses der Betriebsführung auf Leistungscharakteristik und Lebensdauer von HT-PEFCs werden zwei inhaltliche Schwerpunkte gesetzt: Der erste ist die Analyse des Verhaltens von HT-PEFCs im Betrieb mit Dieselreformat. Dies ist nicht nur hinsichtlich der Quantifizierung leistungsmindernder Effekte von Relevanz. Der Einsatz von Dieselreformat anstelle von H_2 als Brennstoff erweitert auch den Raum möglicher Einflussnahme auf das Betriebsverhalten beispielsweise durch eine angepasste Strömungsführung der Reaktionsgase. Der zweite Schwerpunkt ist die Analyse des Betriebsverhaltens von HT-PEFC-Stacks. In Brennstoffzellen-Stacks ergeben sich in Bezug auf die Betriebsführung drei zentrale Aufgaben: (i) gleichmäßige Verteilung von H_2 beziehungsweise Reformat und Luft auf alle Zellen des Stacks, (ii) Gasverteilung über der aktiven Fläche der einzelnen Zellen und (iii) Regelung der Temperatur durch ein in den Stack integriertes Wärmemanagement-System. Dabei ergeben sich zwangsläufig lokal unterschiedliche Betriebsbedingungen, die auch zu lokal unterschiedlicher Leistungscharakteristik führen. Die lokale Analyse des HT-PEFC-Stack-Betriebsverhaltens steht folglich im Mittelpunkt dieser Arbeit.

Zunächst werden im 2. Kapitel dieser Arbeit Funktion und Aufbau von HT-PEFC-Einzelzellen und -Stacks eingeführt. Anschließend werden die Grundlagen für die Analyse von Wirkungsgrad und Leistung sowie der Lebensdauer mit Bezug auf die vorhandene Literatur erläutert. Im 3. Kapitel folgt die Beschreibung des Aufbaus der getesteten Stacks und Einzelzellen, der Versuchsdurchführung und der angewandten Messmethoden. In diesem Rahmen wird auch eine umfangreiche Fehleranalyse der in dieser Arbeit durchgeführten Zellspannungs- und Stromdichteverteilungsmessungen präsentiert. Der Einfluss der verschiedenen Bestandteile des Dieselreformats auf die Zelleistung wird in Kapitel 4 untersucht. Auf Basis der gewonnen Erkenntnisse erfolgt die orts aufgelöste Analyse der lokalen Leistungscharakteristik in Brennstoffzellen-Stacks in Kapitel 5. Die Analyse stützt sich auf die Messung der lokalen Stromdichteverteilung und Temperaturverteilung. Es werden verschiedene Möglichkeiten zur Homogenisierung der Stromdichteverteilung diskutiert. Im 6. Kapitel wird das Alterungsverhalten von HT-PEFC-Stacks in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen untersucht. Auch hier liegt ein besonderer Fokus auf lokalen Vorgängen in der aktiven Fläche der Zellen. Die Diskussion der Ergebnisse und eine Zusammenfassung in Kapitel 7 bilden den Abschluss.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen (HT-PEFC)

In einer HT-PEFC läuft der Umsatz von Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2) zu Wasser (H_2O) (Gl. 2.1) getrennt in zwei elektrochemischen Teilreaktionen (Gl. 2.2 und Gl. 2.3) ab.



Umgesetzt wird die räumliche Trennung in Form eines protonenleitenden Elektrolyten, der gleichzeitig den Transport von Elektronen verhindert. Die Elektronen werden dadurch in einen externen Stromkreis gezwungen und können zur Verrichtung von Arbeit genutzt werden [7]. Für eine hohe Zelleistung muss der Elektrolyt eine möglichst hohe protonische Leitfähigkeit aufweisen und eine verlässliche Gastrennung zwischen beiden Reaktionsräumen gewährleisten. Die Wasserstoff-Oxidations-Reaktion (Gl. 2.2) auf der Anodenseite und die Sauerstoff-Reduktions-Reaktion (Gl. 2.3) auf der Kathodenseite laufen an beidseitig an den Elektrolyten angrenzenden Katalysatorschichten ab. Als Katalysatormaterial wird Platin (Pt) eingesetzt. Mit dem Ziel, eine möglichst große spezifische Oberfläche zu erhalten, werden die Pt-Katalysator-Partikel dabei auf ein zum Transport der Elektronen elektrisch leitfähiges Kohlenstoffträgermaterial aufgebracht. Die Edukt- und Produktgase werden von außen zugeführt bzw. nach außen abgeführt. Die Feinverteilung der Gase über der Katalysatorfläche und die elektrische Kontaktierung erfolgen über eine Gas-Diffusions-Schicht aus Kohlenstoff-Fasern (GDL, *gas diffusion layer*). Das Paket aus Elektrolyt, Elektroden und Diffusionsschichten wird als Membran-Elektroden-Einheit (MEA, *membrane electrode assembly*) bezeichnet und bildet das Herzstück der Brennstoffzelle. Die MEA wird von elektrisch und thermisch leitfähigen Strömungsverteilerplatten flankiert, die für die Gasverteilung über der aktiven Zellfläche sorgen.

Zentrales Merkmal der HT-PEFC ist ihre Betriebstemperatur von 140 °C bis 180 °C. LT-PEFCs werden typischerweise nur bei etwa 80 °C betrieben [4]. Ermöglicht wird die höhere Betriebstemperatur durch das Ersetzen der in LT-PEFCs verwendeten Membranmaterialien, die nur unter Präsenz von flüssigem Wasser eine hohe Protonenleitfähigkeit bieten, durch phosphorsäuredotierte Polymerelektrolytmembranen (Polybenzimidazol, PBI). Diese weisen auch bei Temperaturen über dem Siedepunkt von Wasser und im Betrieb mit trockenen Gasen eine ausreichende protonische Leitfähigkeit auf [8]. Der erste Einsatz eines solchen

Elektrolyten wurde von Wainright et al. [3] beschrieben. Seit diesem ersten Einsatz wurde das Polymer-Elektrolyt-System stetig weiterentwickelt [9].

2.2 HT-PEFCs im Betrieb mit Dieselreformat

Im Vergleich zu LT-PEFCs bietet der Einsatz von HT-PEFCs vor allem einhergehend mit der erhöhten Betriebstemperatur eine Reihe von Vorteilen:

- einfaches Systemdesign, da keine Befeuchtung der Reaktionsgase für den Betrieb erforderlich ist [4],
- Vereinfachung des Flowfield-Designs, da kein flüssiges Wasser ausgetragen werden muss [8],
- kompakteres Kühlsystem aufgrund der höheren Temperaturdifferenz zwischen Stack und Umgebung [4],
- bessere Nutzbarkeit der Abwärme [4] und
- die mit der Temperatur steigende Toleranz gegenüber einer Vergiftung des Katalysators durch Kohlenstoffmonoxid (CO) [10].

Damit ist die HT-PEFC vor allem dann interessant, wenn eine geringe Systemkomplexität gefordert ist, oder neben H_2 auch CO im Brenngas präsent ist. Dies gilt insbesondere für Systeme zur Bordstromversorgung (APU, *auxiliary power unit*) in mobilen Anwendungen, bei denen der Kraftstoff für den Primärtrieb verwendet wird [11]. Dabei wird die Brennstoffzelle mit einem vor Ort durch autotherme Reformierung und anschließender Wassergas-Shift-Reaktion hergestellten Dieselreformat versorgt. Hauptbestandteile des Dieselreformats sind H_2 , H_2O , Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Stickstoff (N_2). Von besonderer Relevanz ist die Präsenz des Katalysatorgifts CO. Darüber hinaus enthält das Reformat geringe Mengen Methan (CH_4) und Argon (Ar), deren Anteile jeweils unter 1 Vol.-% liegen [6]. Die genaue Reformatzusammensetzung hängt dabei vom gewählten Kraftstoff und den Reformierungsparametern ab. Beispiele für Reformatzusammensetzungen, die sich bei der Reformierung von Dieselmotorkraftstoff ergeben, finden sich im Anhang, Abschnitt 9.1.1.

2.3 HT-PEFC-Stacks

Ein technisch sinnvoller Einsatz von Brennstoffzellen, insbesondere im Leistungsbereich von mehreren kW, ist erst in Form von Zellstapeln möglich. Durch serielle Verschaltung vieler einzelner Zellen können trotz der geringen Einzelzellspannung von etwa 0,5 V bis 0,7 V theoretisch beliebig hohe Stack-Spannungen realisiert werden. Die insgesamt benötigte aktive Zellfläche steigt linear mit der geforderten

Leistung an. Die Verteilung auf viele einzelne Zellen in einem Stack ermöglicht es, die Form von Brennstoffzellen-Stacks der Anwendungsumgebung anzupassen.

Zusätzlich zum Erreichen hoher Spannung und Leistung sollte ein Brennstoffzellen-Stack die folgenden Anforderungen erfüllen [7](S.332):

- Einfach und kostengünstig herstellbar
- Geringe elektrische Widerstände zwischen den einzelnen Zellen
- Effizientes Manifold-Design (Zur Verteilung der Reaktionsgase)
- Effizientes Kühlkonzept
- Verlässliches Dichtkonzept

Die am häufigsten verwendete Bauform von Brennstoffzellen-Stacks ist dabei die vertikale Stapelung unter Verwendung von Bipolarplatten [7](S.332f). In diesem Aufbau wird die Anode der einen Zelle mit der Kathode der nächsten Zelle durch eine elektrisch leitfähige Strömungsverteilerplatte verbunden, so dass sich eine Serienschaltung der Zellen ergibt. Die Bipolarplatten müssen eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, chemisch, thermisch und mechanisch stabil sein und eine hohe Dichtigkeit gegenüber allen auftretenden Stoffen gewährleisten [12](S.13). Neben den Flowfields zur Verteilung der Reaktionsgase über der aktiven Fläche der Brennstoffzelle können dabei auch die Manifolds zur Verteilung der Gase auf die einzelnen Zellen in die Bipolarplatten integriert werden [12].

In der Literatur werden verschiedene Konstruktionsvarianten von HT-PEFC-Stacks vorgestellt. Die Länge reicht dabei von Stacks mit nur 3 Zellen [13, 14] bis hin zu Stacks mit 65 Zellen [15]. Die gezeigte Stack-Leistung liegt bei bis zu 2 kW [16]. Ein wesentliches Unterscheidungsmerkmal der verschiedenen Stacks ist die Umsetzung der Kühlung. Am weitesten verbreitet ist die in die Bipolarplatten integrierte Kühlung, bei der entweder Thermoöl [16-19] oder Luft [14, 20-22] durch den Stack geleitet wurde. Es wurden aber auch Stacks, die über die Kathodenluft durch anpassen der Kathodenstöchiometrie gekühlt wurden, vorgestellt [15, 23-25]. Eine Sonderstellung nimmt ein extern gekühlter 10-Zellen-Stack ein [26]. Abgesehen von zwei Arbeitsgruppen, die eigene MEAs in ihren Stacks verwendeten [13, 16], wurden in den Stacks kommerzielle Celtec[®]-MEAs der Firma BASF eingesetzt.

Neben den Arbeitsgruppen, die Ihre Forschungsergebnisse in der Fachliteratur publiziert haben, sind und waren verschiedene weitere Firmen in der HT-PEFC-Stack-Entwicklung aktiv. Die Truma Gerätetechnik GmbH & Co. KG integriert einen HT-PEFC-Stack in ihr APU-System, welches im Betrieb mit Flüssiggas eine maximale elektrische Leistung von 250 W erreicht [27]. Die Elcore GmbH nutzt einen Stack in einem Hausenergie-System mit einer maximalen elektrischen Leistung von 300 W [28]. In einem System zur stationären Energieversorgung der Firma ClearEdge Power mit einer maximalen elektrischen Leistung von 5 kW wird ein HT-PEFC-Stack bei einer Temperatur von 150 °C betrieben [29]. In zwei Varianten

werden die Stacks der Firma Serenergy angeboten, zum einen als luftgekühlter Stack mit einer maximalen Leistung von 920 W und zum anderen als flüssiggekühlter Stack mit einer skalierbaren maximalen Leistung zwischen 1 kW und 6 kW [30]. Die Firma EnerFuel bietet HT-PEFC-Stacks für reformatbasierte Systeme mit elektrischer Leistung von 1 kW und 3 kW an [31]. Einige Firmen, wie beispielsweise PlugPower oder Volkswagen haben ihre Entwicklungstätigkeit eingestellt [32].

Grundlage für diese Arbeit stellt ein in der HT-PEFC-Arbeitsgruppe am Forschungszentrum Jülich entwickelter flüssiggekühlter Stack dar. In [12] wurden die Entwicklung, Auslegung und erste Ergebnisse dieses Stacks mit 200 cm² aktiver Zellfläche dargestellt. Die Beschreibung des Stackaufbaus erfolgt in Abschnitt 3.1.1. Parallel zur Anfertigung der vorliegenden Arbeit wurde das Stackverhalten modelliert und simuliert [33], eine systematische Analyse verschiedener Kühlkonzepte durchgeführt [34] und ein auf einem modifizierten Design aufbauender 5 kW HT-PEFC-Stack entwickelt, gebaut und getestet [35].

2.4 Wirkungsgrad und Leistung

Der Brennstoffzellen-Betrieb erfolgt mit dem Ziel, einen möglichst hohen Wirkungsgrad bei gleichzeitig hoher Leistung zu erreichen. Im Folgendem wird zunächst der Wirkungsgrad von HT-PEFCs definiert. Anschließend wird das Konzept der Analyse der Leistungscharakteristik zur Evaluierung der Zelleistung vorgestellt. Schließlich wird die Abhängigkeit der Leistungscharakteristik von den Betriebsbedingungen diskutiert und die Ausgangslage für die in diesem Zusammenhang durchgeführten Untersuchungen erläutert.

2.4.1 Wirkungsgrad

Der Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle lässt sich der Ausführung in [7](S.62f) folgend mit Gleichung 2.4 berechnen.

$$\eta = \eta_{th} \cdot \eta_S \cdot \eta_G \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Dabei ist η_{th} der thermodynamische Wirkungsgrad, η_S der Spannungswirkungsgrad und η_G der Gasnutzungs-Wirkungsgrad.

Der thermodynamische Wirkungsgrad ist als Verhältnis von der im Umwandlungsprozess maximal zur Verrichtung von Arbeit zur Verfügung gestellten Energie und der insgesamt während des Prozesses eingesetzten Energie definiert. In der Brennstoffzelle ergibt sich der thermodynamisch Wirkungsgrad als Quotient von freier Gibbs-Enthalpie Δg und Reaktionsenthalpie Δh_r (Gl. 2.5).

$$\eta_{th} = \frac{\Delta g}{\Delta h_r} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Der thermodynamische Wirkungsgrad hängt von der dem Prozess zugrunde liegenden Stoffumwandlung, hier der Umwandlung von H_2 und $\frac{1}{2} \text{O}_2$ zu H_2O , und den Betriebsbedingungen, genauer der Temperatur und den Partialdrücken von Produkten und Edukten ab. Die reversible, das heißt aus thermodynamischer Sicht maximal erreichbare Zellspannung E ist durch Gleichung 2.6 definiert. Dabei ist $n = 2$ die Zahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen und F die Faraday-Konstante.

$$E = -\frac{\Delta g}{nF} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Über den Spannungswirkungsgrad η_s werden Verluste aufgrund von irreversiblen kinetischen Effekten berücksichtigt [7]. Aufgrund dieser Verluste ist die Zellspannung einer real betriebenen Brennstoffzelle U geringer als die reversible Zellspannung E (vergleiche Abschnitt 2.4.2). Der Spannungswirkungsgrad η_s ist gemäß Gleichung 2.7 als Quotient aus realer Zellspannung U und reversibler Zellspannung E definiert.

$$\eta_s = \frac{U}{E} \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Unter der Voraussetzung konstanter Stöchiometrie λ ergibt sich ein konstanter Gasnutzungs-Wirkungsgrad gemäß Gleichung 2.8.

$$\eta_G = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{Gl. 2.8})$$

Bei Einsetzen aller Gleichungen ergibt sich der Zellwirkungsgrad gemäß Gleichung 2.9

$$\eta = \frac{U}{-\frac{\Delta h_r}{nF}} \frac{1}{\lambda} \quad (\text{Gl. 2.9})$$

Der Wirkungsgrad ist demnach proportional zur realen Zellspannung U . Der Nenner des ersten Bruchs entspricht dabei der Heizwertspannung, die als Referenzspannung für die Wirkungsgradberechnung gemäß Gleichung 2.10 definiert werden kann.

$$E_H = -\frac{\Delta h_r}{nF} \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Mit der Reaktionsenthalpie Δh_r für die Umwandlung von H_2 und $\frac{1}{2} \text{O}_2$ zu H_2O bei $T = 160 \text{ °C}$ aus [36] ergibt sich diese Referenzspannung zu $E_H = 1,253 \text{ V}$. Der Bezug auf den Heizwert ergibt sich dabei aus der Tatsache, dass das Produktwasser

die Brennstoffzelle aufgrund der Betriebstemperatur von über 100 °C gasförmig verlässt.

2.4.2 Leistungscharakteristik

Die Leistung ist als Produkt aus Spannung und Strom definiert. Zur besseren Vergleichbarkeit verschiedener Brennstoffzellen unterschiedlicher Leistungsklassen wird hier die flächenbezogene Leistungsdichte p als Produkt aus Zellspannung U und flächenbezogener Stromdichte j verwendet (Gl. 2.11).

$$p = U \cdot j \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Dabei ist die reale Zellspannung U selbst von der Stromdichte j abhängig. In Abhängigkeit von der Stromdichte steigen die auf kinetischen Effekten beruhenden Verluste an, wodurch die reale Zellspannung U bei ansonsten konstanten Betriebsbedingungen mit steigendem Strom kontinuierlich abnimmt. Die Differenz zur reversiblen Zellspannung E ergibt sich dabei aus drei zentralen Verlustthermen: der Aktivierungsüberspannung, der Ohm'schen Überspannung und der Konzentrationsüberspannung [7]. Die Aktivierungsüberspannung ergibt sich aus Verlusten während der elektrochemischen Reaktion, die Ohm'sche Überspannung ist das Resultat von Verlusten bei der protonischen und elektrischen Leitung und die Konzentrationsüberspannung basiert auf Verlusten beim Massentransport.

Die charakteristische Abnahme der Zellspannung mit steigender Stromdichte führt schließlich dazu, dass die Leistungsdichte zunächst mit der Stromdichte bis zum Erreichen eines Maximums ansteigt und danach bei weiterer Steigerung der Stromdichte mit der Zellspannung wieder abfällt. Dargestellt ist der schematische Verlauf von Zellspannung und Leistungsdichte über der Stromdichte in Abbildung 2.1.

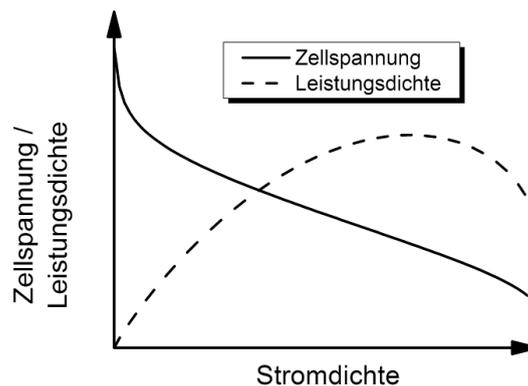


Abbildung 2.1: Leistungscharakteristik einer Brennstoffzelle

Die Leistungscharakteristik ist neben den Betriebsbedingungen vom Aufbau der MEA abhängig. Wesentlich sind dabei Katalysatoreigenschaften (u.a. die Größe der aktiven Katalysatoroberfläche), die Leitfähigkeit des Elektrolyten und der Stofftransport in der GDL. In der HT-PEFC sind Präsenz und Verteilung der Phosphorsäure in Elektroden und Elektrolyt von besonderer Relevanz. In Bezug auf den Elektrolyt wurde gezeigt, dass mit dem Phosphorsäure-Dotierungsgrad der Membran ihre protonische Leitfähigkeit ansteigt [37]. In der Elektrode hängt die aktive Katalysatoroberfläche zwar auf der einen Seite von der freien Oberfläche des Pt-Katalysators ab, auf der anderen Seite aber auch von der Verteilung und der Präsenz der Phosphorsäure in den Elektroden, da Phosphorsäure als Protonenleiter Bestandteil der Dreiphasengrenze ist. Es wurde gezeigt, dass eine höhere Phosphorsäuremenge in den Elektroden zu höherer Austauschstromdichte und damit besserer Reaktionskinetik führt [38]. Eine Flutung der Katalysatorschichten mit Phosphorsäure führte jedoch zu einer Verminderung der Zelleistung [39].

2.4.3 Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Leistungscharakteristik

Für Brennstoffzellen ergibt sich in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen ein charakteristischer Verlauf von Leistungsdichte und Zellspannung über der Stromdichte. Bei gegebener Leistungscharakteristik ist also in Abhängigkeit vom Anwendungsfall zwischen möglichst hohem Wirkungsgrad und möglichst hoher Leistungsdichte abzuwägen. Unabhängig vom Anwendungsfall besteht das Ziel, die Leistungscharakteristik der Brennstoffzelle zu verbessern, also entweder bei konstanter Stromdichte eine höhere Zellspannung oder bei konstanter Zellspannung eine höhere Stromdichte zu erreichen.

Die reversible Zellspannung E hängt ausschließlich von den Betriebsbedingungen ab, genauer von der Betriebstemperatur und der Aktivität von Reaktanden und Produkten. Zur Berechnung der reversiblen Zellspannung kann die um die Temperaturabhängigkeit erweiterte Nernstgleichung (Gl. 2.11) genutzt werden [7](S.53).

$$E = E^0 + \frac{\Delta s}{nF}(T - T_0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Ausgehend von der reversiblen Zellspannung unter Standardbedingungen E^0 werden in Gleichung 2.11 die Temperaturabweichung von den Standardbedingungen $(T - T_0)$ und die Aktivitäten der am Prozess beteiligten Stoffe a_i berücksichtigt. Unter der Annahme des Vorliegens idealer Gase kann die Aktivität a_i durch den dimensionslosen Partialdruck p_i ersetzt werden [7]. Dieser hängt wiederum von der Konzentration der einzelnen Stoffe ab. Als Konstanten fließen in die Berechnung

die Entropieänderung Δs , die Zahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen n , die Faraday-Konstante F und die allgemeine Gaskonstante R ein.

Die reale Zellspannung im Betrieb hängt, wie bereits erläutert, ebenfalls von den Betriebsbedingungen aber auch vom Aufbau von MEA und Stack ab. Für den Vergleich der Leistungscharakteristik verschiedener MEAs oder Stacks sind deshalb gleichbleibende Betriebsbedingungen die Voraussetzung. Für die Analyse der Abhängigkeit der Leistungscharakteristik von den Betriebsbedingungen ist eine Veränderung des Versuchsaufbaus, hier MEAs und Stack, auszuschließen. In der Literatur wird eine Vielzahl verschiedener Verläufe der Zellspannung über der Stromdichte präsentiert. Dabei variieren von Studie zu Studie sowohl die Versuchsbedingungen als auch die Versuchsaufbauten.

Die zentralen Betriebsparameter, die den Verlauf der Spannung über der Stromdichte beeinflussen, sind die Betriebstemperatur und die Reaktandenkonzentration. Die Temperaturabhängigkeit wurde in der Literatur bereits sehr ausführlich behandelt. Grundsätzlich wurde eine Verbesserung der Leistungscharakteristik durch Anheben der Betriebstemperatur gezeigt [40-43].

Im Brennstoffzellenbetrieb mit Dieselreformat werden neben H_2 auch die anderen Reformatbestandteile durch die Zellen geleitet. In der Literatur finden sich Studien, die den negativen Einfluss verschiedener synthetischer Reformatmischungen auf die Leistung von HT-PEFC-Stacks [14, 18-21] und Einzelzellen [42, 44-53] untersuchen. Verwendete MEA-Materialien, Versuchsaufbauten und Versuchsbedingungen sind von Studie zu Studie jedoch sehr unterschiedlich und damit die Ergebnisse schwierig zu vergleichen und zu bewerten. Die genaue Kenntnis darüber, ob und wie die verschiedenen Komponenten des eingesetzten Gasgemischs die Leistungscharakteristik von HT-PEFCs beeinflussen ist ein zentraler Baustein der Analyse des Betriebsverhaltens. Deshalb wird in Kapitel 4 auf Basis einer Versuchsreihe mit gleichbleibendem Aufbau eine umfassende Analyse des Einflusses der verschiedenen Dieselreformatkomponenten auf die Leistung durchgeführt. Dabei werden auch die in der Literatur bereits dokumentierten Erkenntnisse genutzt.

2.5 Alterung

Neben Wirkungsgrad und Leistung ist die Lebensdauer von Brennstoffzellen-Stacks ein weiterer entscheidender Faktor für einen wirtschaftlich erfolgreichen Einsatz von Brennstoffzellensystemen. Je länger ein Stack die zuvor definierten Untergrenzen für Leistung und Wirkungsgrad einhält, auf desto mehr Betriebsstunden verteilen sich die Investitionskosten.

Im Hinblick auf die Alterung von Brennstoffzellen-Stacks ist dabei zwischen dem Versagen einzelner Stack-Komponenten, die zur sofortigen Terminierung des Betriebs führen, und einem kontinuierlichen Leistungsverlust der Brennstoffzellen im Verlauf ihres Betriebs zu unterscheiden.

Unter der Voraussetzung eines markreifen Designs ist ein Versagen der Strukturbauteile des Stacks (Endplatten, Stromabnehmerplatten, Zuganker) sehr unwahrscheinlich [54]. Kritisch für das Erreichen einer hohen Lebensdauer ist die Langzeitstabilität der Dichtungen [55] und der Bipolarplatten [54], die chemisch und elektrochemisch beständig sein müssen. Oberflächenveränderungen in der Gegenwart von Phosphorsäure können dabei sowohl an metallischen als auch an graphitischen Bipolarplatten beobachtet werden. In [56] wurden Oberflächenänderungen an Edelstahlplatten nach Einsatz in einer simulierten Phosphorsäurebrennstoffzelle (PAFC, *phosphoric acid fuel cell*) beschrieben. Aber auch an einigen Graphit-Komposit-Bipolarplatten wurde festgestellt, dass die Oberfläche durch den Betrieb in einer HT-PEFC sowohl deutlich rauer als auch hydrophiler wurde [57]. Für die Lebensdauer der Bipolarplatten ist die Auswahl eines geeigneten Werkstoffs der entscheidende Faktor.

Für den kontinuierlichen Leistungsverlust im Verlauf des Stackbetriebs werden in der Literatur aber im Wesentlichen Prozesse in der MEA verantwortlich gemacht. Auch die Beschreibung des Alterungsverhaltens von HT-PEFC-Stacks in der Literatur umfasst ausschließlich die Analyse der graduellen Veränderung der Zelleistung [13, 18, 19, 58, 59]. Ausgewählte Alterungsraten von Stacks und Einzelzellen finden sich im Anhang, Abschnitt 9.1.2.

Im Gegensatz zur Leistungscharakteristik, deren Beschreibung auf thermodynamischen und kinetischen Gesetzmäßigkeiten fußt, ist das Alterungsverhalten der MEA in Hinblick auf die zu Grunde liegenden Mechanismen noch Gegenstand aktueller wissenschaftlicher Diskussion. Nach [54] liegen der MEA-Alterung drei Mechanismen zu Grunde: (i) Verlust katalytischer Aktivität (z.B. durch reduzierte Katalysatoroberfläche), (ii) Verringerung der protonischen Leitfähigkeit des Elektrolyten und (iii) eine Verschlechterung des Massentransports der Reaktanden in Diffusionsschichten und Elektroden. Die Alterung kann als eine stetige Verschlechterung von für die Zelleistung wichtigen Einflussgrößen angesehen werden.

In der Literatur haben sich bei der Untersuchung der Alterung von HT-PEFCs die folgenden Schwerpunkte herauskristallisiert:

- Verkleinerung der Katalysatorfläche durch Pt-Agglomeration
- Verringerung der Elektrolyt-Leitfähigkeit
- Phosphorsäureverlust
- Membranversagen

Im Folgenden wird für diese vier Punkte der aktuelle Stand der Forschung dargestellt. Im Anschluss wird der aktuelle Wissensstand bezüglich der Abhängigkeit der Alterung von den Betriebsbedingungen zusammengefasst.

2.5.1 Verkleinerung der Katalysator-Fläche durch Pt-Agglomeration

Einer der wesentlichen Einflussfaktoren für die Zelleistung ist die Größe der aktiven Katalysatoroberfläche. Ein in der Literatur häufig beobachteter Mechanismus ist das Wachstum der Pt-Partikel in der Elektrode durch Agglomeration der Partikel während des Betriebs. Durch die Agglomeration der Partikel verringert sich das Verhältnis von Oberfläche zu Masse der Pt-Partikel, was bei konstanter Masse zu einer Abnahme der Oberfläche führt. In der Literatur werden verschiedene Untersuchungsmethoden präsentiert. Mittels Cyclovoltammetrie (CV) lässt sich „in-situ“ die Größe der elektrochemisch aktiven Oberfläche bestimmen [60]. Der mittlere Pt-Partikeldurchmesser kann daraufhin beispielsweise unter der Annahme berechnet werden, dass alle Partikel Kugelform haben [60]. Der mittlere Pt-Partikeldurchmesser lässt sich aber auch „ex-situ“ nach Ende des Betriebs mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, *x-ray diffraction*) [61] oder durch Ausmessen der Partikel in Transmissionselektronenmikroskopie-Bildern (TEM, *transmission electron microscopy*) bestimmen [62]. In [63] wurde gezeigt, dass die mittels XRD bestimmten mittleren Durchmesser um bis zu 0,5 nm unter den durch TEM bestimmten mittleren Durchmessern lagen. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass Partikel mit einem Durchmesser kleiner 1 nm nur schlecht in den TEM-Bildern repräsentiert werden. Darüber hinaus zeigte sich eine gute Übereinstimmung zwischen der aus den Pt-Partikeldurchmessern berechneten und der durch Cyclovoltammetrie gemessenen Änderung der aktiven Katalysatoroberfläche. In Tabelle 2.1 werden auf verschiedene Weise ermittelte Werte für mittlere Pt-Partikeldurchmesser vor und nach Betrieb unter verschiedenen Bedingungen angegeben. Alle in Tabelle 2.1 dargestellten Messungen zeigen ein Wachstum der Pt-Partikel im Betriebsverlauf. Dabei fällt auf, dass generell auf der Kathodenseite ein größeres Wachstum als auf der Anodenseite gemessen wurde. Zudem zeigt sich, dass in keinem Fall ein höherer mittlerer Pt-Partikeldurchmesser als 9 nm gemessen wurde.

Zur Untersuchung der Dynamik der Pt-Agglomeration wurde in [63] die Entwicklung der aktiven Katalysatoroberfläche mittels CV gemessen und der mittlere Durchmesser der Pt-Partikel auf der Kathode nach Betriebsende dreier gleicher Zellen, die für jeweils 100 h, 300 h und 520 h betrieben wurden, bestimmt. Über die ersten 300 Betriebsstunden fiel die aktive Katalysatoroberfläche bis auf 45 % der Ursprungsfläche ab.

Tabelle 2.1: Pt-Partikelwachstum

Quelle	mittlerer Pt-Partikel-Durchmesser / nm			Zeit / h	Strom- dichte / A cm ⁻²	Tempe- ratur / °C	Kom- mentar
	vor Betrieb	nach Betrieb					
		Anode	Kathode				
[61]	2,5	5,2	6,5	1000	0,2	160	(1),(8)
[60]	3,8	n/a	7,8	768	0,2	160	(1),(6),(9)
[62]	3,7	7,4	8,4	(10)	(10)	150	(2),(4),(7)
[64, 65]	3,8	n/a	6,9	500	0,64	150	(2),(4),(7)
[66]	4,0	n/a	8,9	500	0,64	150	(2),(4),(7)
[63]	4,0	n/a	5,7	100	0,7 ⁽¹¹⁾	150	(2),(5),(7)
[63]	4,0	n/a	8,3	300	0,7 ⁽¹¹⁾	150	(2),(5),(7)
[63]	4,0	n/a	9,0	500	0,7 ⁽¹¹⁾	150	(2),(5),(7)
[41]	3,8		4,1	1029	0,2	150	(1),(3),(7)
[41]	3,8		6,0	1250	0,2	190	(1),(3),(7)
[67]	4,6 ⁽¹²⁾	(13)	7,9	17860	0,2	150	(1),(7)

Gasversorgung:

(1) H₂/Luft

(2) H₂/O₂

Katalysator:

(3) Pt-Co auf Carbon (50/50), TKK Corp., Japan, 0,8 mg cm⁻² beidseitig

(4) TKK 46,2% Pt/C

(5) TKK 47,6% Pt/C

(6) E-Tek 40% Pt/C (XC72)

Messmethode:

(7) TEM

(8) XRD

(9) Bestimmung der elektrochemisch aktiven Oberfläche mittels CV an frischem und aus der gelaufenen MEA extrahiertem Katalysator-Pulver (Berechnung des mittleren Durchmessers unter der Annahme einer Kugelform der Partikel)

Sonstiges:

(10) 510 h bei 0,715 A cm⁻², danach 90 Zyklen bei 0,3 A cm⁻²

(11) unterbrochener Betrieb täglich zwischen 8:00 Uhr und 20:00 Uhr

(12) nach 5 h Betrieb bei 150 °C

(13) „very little particle growth“

Gleichzeitig stieg der mittlere Pt-Partikeldurchmesser von 4,0 nm im frischen Katalysator auf 8,3 nm in der Kathode der Zelle, die nach 300 Betriebsstunden analysiert wurde, an. Bis zum Betriebsende bei 520 h fiel die aktive Katalysatoroberfläche um weitere 5 % und der mittlere Pt-Partikeldurchmesser stieg weiter auf 9,0 nm. Das Wachstum der Pt-Partikel war also zu Beginn der Messung sehr stark ausgeprägt, schwächte sich aber bereits nach einigen hundert Betriebsstunden, nach Erreichen eines mittleren Pt-Partikeldurchmessers von 8 nm bis 9 nm, merklich ab. Es ist allerdings zu beachten, dass die untersuchten Zellen nicht kontinuierlich, sondern nur zwischen 8:00 Uhr und 20:00 Uhr betrieben wurden und somit täglich an- und abgefahren wurden. In anderen Untersuchungen wird auf ein deutlich langsames Wachstum geschlossen: So wurde in [61] die Pt-Agglomeration als wesentliche Ursache für einen Zellspannungsverlust von 25 mV über 1000 h gesehen. Und in [41] wurde die Pt-Agglomeration für einen Zellspannungsverlust

von ca. 20 mV in den ersten 5000 Betriebsstunden in Versuchen bei $T = 150\text{ °C}$ und $T = 170\text{ °C}$ verantwortlich gemacht.

In Hinblick auf die Abhängigkeit der Alterung von den Betriebsbedingungen ist die in [41] beobachtete Temperaturabhängigkeit des Pt-Partikelwachstums relevant. Nach Betrieb zweier Zellen für jeweils etwa 1000 h wuchs der mittlere Durchmesser bei einer Betriebstemperatur $T = 150\text{ °C}$ von 3,8 nm auf 4,1 nm und bei $T = 190\text{ °C}$ von 3,8 nm auf 6,0 nm. Es wird deutlich, dass eine höhere Betriebstemperatur das Pt-Partikelwachstum beschleunigt.

In zwei Studien wurde auch die Veränderung des Katalysator-Trägers untersucht. So wurde in [60] gezeigt, dass sich die Oberfläche der gesamten Elektrode (Oberfläche von Katalysator und Trägermaterial), gemessen mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS, *electrochemical impedance spectroscopy*), über der Versuchszeit von 768 h nicht verändert hat. In [67] wurde allerdings über einen Zeitraum von 17860 h gezeigt, dass die Schichtdicken der Elektroden näherungsweise linear um ca. 30 % abnahmen. Als Ursache wurde die Oxidation der Kohlenstoffträgerstruktur in der Elektrode vermutet. Der präsentierte Literaturüberblick macht deutlich, dass der Verlust der aktiven Katalysatoroberfläche durch Pt-Agglomeration einen wesentlichen Einflussfaktor in Bezug auf die Alterung von HT-PEFCs darstellt.

2.5.2 Verringerung der Elektrolyt-Leitfähigkeit

Eine wesentliche Funktion des Elektrolyten in der HT-PEFC ist der Transport von Protonen. Die Protonenleitfähigkeit hängt dabei von der Menge der Phosphorsäure im Polymer ab. Je höher die Membran dotiert ist, desto geringer ist der Zellwiderstand [37]. Eine Verringerung der Phosphorsäuremenge während des Betriebs führt demnach zu einer Verringerung der Dotierung und damit zu einer Vergrößerung des Ohm'schen Widerstands. Zur Untersuchung dieses Zusammenhangs wurde die Entwicklung des Ohm'schen Widerstands über der Versuchsdauer gemessen.

Bei Versuchen, in denen die kommerziell erhältlichen Celtec P-1000-MEAs von BASF eingesetzt wurden, wurde nur ein geringer Anstieg des Ohm'schen Zellwiderstands über der Zeit gemessen. In einem Versuch über 8800 h (kontinuierlicher Betrieb bei $T = 160\text{ °C}$ und $j = 0,2\text{ A cm}^{-2}$) wurde ein Anstieg von $70\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ auf $85\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ gemessen [68, 69]. In [70] wird von einem ähnlich hohen Anstieg ($70\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ auf $90\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$) sowohl bei einer im konstanten Dauerbetrieb über 6000 h gelaufenen Zelle als auch bei einer Zelle, die täglich nur für 12 h betrieben und dann heruntergefahren und auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, berichtet. Schließlich wurde in einem Versuch einer weiteren Arbeitsgruppe mit demselben

MEA-Typ ein nahezu konstanter Ohm'scher Zellwiderstand um $80 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ über 1100 h gemessen [18].

Ähnlich geringe Veränderungen des Ohm'schen Zellwiderstands wurden auch in Versuchen mit anderen MEAs erzielt. In einer Messreihe einer Arbeitsgruppe, die in mehreren Publikationen gleichzeitig veröffentlicht wurde [64-66], wurde über einen Zeitraum von 500 h ein Anstieg des Zellwiderstands von ca. $180 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ auf ca. $195 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ beobachtet. In den verschiedenen Publikationen wurden zum Teil Messwerte zu unterschiedlichen Zeitpunkten ausgewählt. In [66] wird deutlich, dass der gemessene Zellwiderstand zwischen zwei aufeinander folgenden Messungen teilweise um mehr als $20 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ voneinander abweicht. In [64, 65] wurden Messwerte gewählt, die zwischen $190 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ und $195 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ liegen. Modestov et al. [60] messen einen Ohm'schen Zellwiderstand von $225 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ (aus Diagramm abgelesen), der in der zweiten Hälfte eines Dauerversuchs über 768 h sogar um etwa 20 % abfiel. In einer Untersuchung von Wannek et al. [61] konnte kein Anstieg des Ohm'schen Zellwiderstands innerhalb der Messtoleranz gemessen werden.

Die in der Literatur präsentierten Widerstandsdaten zeigen während der verschiedenen Versuchsreihen eine Veränderung von maximal $20 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$. Dies entspricht einem Spannungsabfall von 4 mV bei einer Stromdichte von $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$. Wird dies nun beispielsweise auf die in [68, 69] gezeigte Betriebsdauer von 8800 h bezogen, ergibt sich eine sehr kleine Alterungsrate von unter $0,5 \mu\text{V h}^{-1}$. Die Erhöhung des Ohm'schen Zellwiderstands ist demnach für die Alterung von HT-PEFCs von untergeordneter Relevanz.

2.5.3 Phosphorsäure-Verlust

Die Relevanz des Phosphorsäureverlusts für die Alterung wird in der Literatur unterschiedlich eingeschätzt. Dabei wurde häufig der Austrag der Phosphorsäure über die Abgasleitungen gemessen. In [61] wurde für eine MEA mit ABPBI-Membran auf diese Weise die ausgetragene Phosphorsäuremenge zu etwa 1 % pro 1000 h, bezogen auf die Beladung bei Betriebsbeginn, bestimmt. In [71] wurde ebenfalls die sowohl aus statisch als auch dynamisch betriebenen Zellen mit dem Abgas ausgetragene Phosphorsäuremenge über der Zeit gemessen. Da die am Gasausgang gesammelte Phosphorsäuremenge im Vergleich zur initial in der Membran vorhandenen Phosphorsäuremenge gering war, wurde der Phosphorsäureverlust als irrelevant für die Alterung in vielen typischen Betriebsbereichen eingestuft.

Allerdings muss die an den Gasauslässen gesammelte Phosphorsäuremenge nicht zwangsläufig der aus der MEA ausgetragenen Phosphorsäuremenge ent-

sprechen. In einer in [59] präsentierten Studie wurde sowohl die während des Betriebs ausgetragene Phosphorsäuremenge als auch die am Ende noch in der MEA vorhandene Phosphorsäuremenge gemessen. Der so bestimmte Phosphorsäureverlust lag abhängig von den verschiedenen Betriebsbedingungen bei bis zu 61 % der eingesetzten Phosphorsäuremenge. Dabei wurde aber nur etwa 1 % der verlorenen Phosphorsäure an den Ausgängen gefunden. Der größte Teil wurde anschließend in den graphitischen Bipolarplatten nachgewiesen. Der Einfluss des Bipolarplattenmaterials auf den Phosphorsäureverlust wurde auch in [57] gezeigt. An einigen Graphit-Komposit-Bipolarplatten wurde festgestellt, dass die Oberfläche durch den Betrieb in einer HT-PEFC sowohl deutlich rauer als auch hydrophiler wurde. Die Folge war eine hohe Aufnahme von Phosphorsäure durch die Bipolarplatten.

Wie bereits gezeigt, ist der Effekt der Abnahme der protonischen Leitfähigkeit im Elektrolyten von untergeordneter Relevanz für die Alterung. Der Schluss, dass deshalb die Abnahme der Phosphorsäuremenge in der MEA zu vernachlässigen ist, greift jedoch zu kurz. Eine Verminderung der Phosphorsäuremenge in den Elektroden stellt neben der Pt-Agglomeration eine weitere Möglichkeit des Verlusts an aktiver Katalysatoroberfläche dar. Darüber hinaus wurde mittels EIS gezeigt, dass der Widerstand für die Protonenleitung in der Kathode bei längerem Betrieb eines 6-Zellen-Shortstacks ab 1800 h stark anstieg, was auf die Reduktion der Phosphorsäuremenge in der Kathode zurückgeführt wurde [58].

Folglich wird in einigen Publikationen die Phosphorsäuremenge nach Betriebsende in den Elektroden untersucht. Dabei ist allerdings zu beachten, dass sich Verteilung und Zustand der Phosphorsäure während des Herunterfahrens von Zelle oder Stack verändern können. In [67] wurde durch Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA, *electron probe micro analysis*) im MEA-Querschnitt eine lokal begrenzte Abnahme der Phosphorsäure-Konzentration in den Elektroden nach 15000 h und 17800 h Betrieb gezeigt. In MEAs, die in einem 6-Zellen-Shortstack für 4000 h betrieben wurden, konnte mittels Säure-Base-Titration ein deutlicher Abfall der Phosphorsäuremenge in den Elektroden gemessen werden [58]. Bei Betriebsende lag die Phosphorsäurekonzentration im Vergleich zum Startwert in der Anode bei $41,7 \pm 11,6$ Gew.-%, in der Kathode bei $32,7 \pm 8,5$ Gew.-% und in der Membran bei $64,6 \pm 5,7$ Gew.-%. In [66] wurde mit Linescans Energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, *energy dispersive X-ray spectroscopy*) vor und nach einem Dauerversuch über 550 h ebenfalls gezeigt, dass der Phosphorsäureverlust in den Katalysatorschichten deutlich größer war als in der Membran.

2.5.4 Membranschädigung

Wie bereits definiert, zeichnet sich ein guter Elektrolyt auch durch eine geringe Gasdurchlässigkeit aus. Wird die Membran im Betrieb dünner oder bilden sich Poren, so kann der resultierende Gasübertritt einen Leckstrom und eine Verringerung der offenen Klemmspannung hervorrufen.

In einem Versuch über 1000 h wurde jedoch zunächst keine Schädigung der Membran beobachtet [72]. Die täglich gemessene offene Klemmspannung war gleichbleibend hoch. In [60] wurde nach 763 h Betrieb zwar ein Anstieg des H₂-Übertritts ermittelt, der Leckstrom blieb jedoch mit einem Höchstwert von 4-5 mA cm⁻² in einem Bereich, der nach Aussage der Autoren für den Betrieb irrelevant war. Da gleichzeitig eine Abnahme des Membranwiderstands beobachtet wurde, wurde als Grund für den steigenden Leckstrom eine Dickenabnahme der Membran vermutet. In [67] wurden in einem Langzeitversuch über 17800 h ab einer Betriebsdauer von 14000 h zeitgleich mit einer gestiegenen Alterungsrate eine beschleunigte Abnahme der Membrandicke in Kombination mit einem stark gestiegenen Leckstrom beobachtet. Außerdem wurde in einer anschließenden Post-Mortem-Analyse gezeigt, dass sich Teile der Membran aufgelöst und in den Katalysatorschichten eingelagert hatten. In [66] und [62] wurde gezeigt, wie der Wechsel vom kontinuierlichen Dauerversuch zum Start/Stop-Betrieb eine deutliche Membranschädigung hervorgerufen hat. Im Verlauf einer kurzen Betriebszeit von unter 100 h im Start/Stop-Betrieb (An- und Abfahren der Zelle alle 12 h), der sich jeweils einem 500 h Dauerversuch anschloss, wurden deutliche Abfälle der offenen Klemmspannung gemessen (ca. 400 mV in [66] bzw. ca. 150 mV in [62]). Nach Betriebsende wurden in [66] auf Rasterelektronenmikroskopie-Bildern Risse in der Membran gezeigt. In [62] wurde ein Rückgang der Membrandicke um etwa ein Viertel beobachtet. Die Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungen zeigen, dass Membranschädigung vor allem zum Ende längerer Betriebsdauern relevant ist oder als Folge hoher mechanischer und thermischer Belastung, beispielsweise im Start/Stop-Betrieb, auftreten kann.

2.5.5 Einfluss der Betriebsbedingungen auf die Alterung

In verschiedenen Studien wurde gezeigt, dass die Alterungsrate von HT-PEFCs von den Betriebsbedingungen der Zellen abhängig ist. Am umfassendsten wurde bisher die Temperaturabhängigkeit der Alterung untersucht. Im Zellbetrieb bei unterschiedlichen Temperaturen wurden unterschiedliche Alterungsraten ermittelt. In [59](S.28) beispielsweise wurde bei $T = 160\text{ °C}$ eine Alterungsrate von $4,9\ \mu\text{V h}^{-1}$ und bei $T = 180\text{ °C}$ eine Alterungsrate von $17\ \mu\text{V h}^{-1}$ gemessen.

Die Temperaturabhängigkeit wurde aber nicht nur für die Zellspannungsentwicklung allgemein, sondern auch für konkrete einzelne Alterungsphänomene nachgewiesen. So wurde in [41] gezeigt, dass das Wachstum des mittleren Pt-Partikel-Durchmessers von der Betriebstemperatur abhängig ist. Wie in Abschnitt 2.5.1 beschrieben, wuchs der mittlere Pt-Partikel-Durchmesser über 1000 h bei einer Betriebstemperatur $T = 150\text{ °C}$ von 3,8 nm auf 4,1 nm und bei $T = 190\text{ °C}$ von 3,8 nm auf 6,0 nm.

Die Temperaturabhängigkeit des Phosphorsäureverlusts wird in [59] nachgewiesen. Hier wurde der Phosphorsäuregehalt zweier MEAs nach 2500 h Betrieb ($j = 0,2\text{ A cm}^{-2}$, H_2 / Luft , $\lambda_{\text{A/K}} = 1,2/2$) mit dem Phosphorsäuregehalt einer frischen Referenzzelle (BASF Celtec[®]-P1000) verglichen. Im Vergleich zur Referenzzelle nahm die Phosphorsäuremenge während des Betriebs bei $T = 160\text{ °C}$ um 32 % und bei $T = 180\text{ °C}$ um 61 % ab. In [71] lag der Phosphorsäureverlust bei einer Betriebstemperatur von $T = 190\text{ °C}$ eine Größenordnung über dem Verlust bei einer Temperatur von $T = 160\text{ °C}$.

Während eines Lastwechseltests (OCV, $j = 0,2\text{ A cm}^{-2}$ und $j = 0,6\text{ A cm}^{-2}$) wurde in [71] ein erhöhter Phosphorsäureverlust im Vergleich zum statischen Test gemessen und daraus auch eine Lastabhängigkeit des Phosphorsäureverlusts gefolgert. Als Mechanismus wurde ein Dampfdistillations-Prozess diskutiert, der nach Angabe der Autoren den höheren Phosphorsäureverlust bei hoher Temperatur und hoher Last erklären könnte. In einer Versuchsreihe mit sechs Zellen, präsentiert in [59](S.55ff), konnte aber kein erkennbarer Einfluss der angelegten Last auf die Alterungsrate ermittelt werden (Daten im Anhang, Abschnitt 9.1.2).

Im Betrieb bis zu einer maximalen Zellspannung von 0,8 V wird eine Abhängigkeit der Alterung vom Elektroden-Potential ausgeschlossen [62]. Dabei wird auf eine Untersuchung verwiesen, nach der das Pt-Partikelwachstum im Bereich zwischen 0,1 V bis 0,8 V potentialunabhängig sei [73]. In einer weiteren Studie wurde die potentialabhängige Kohlenstoffkorrosion untersucht indem über 30 Minuten ein definiertes Kathodenpotential (Anode als Referenz) zwischen 1,0 V und 1,4 V an die Zelle angelegt wurde [74]. Der Nachweis der Kohlenstoffkorrosion erfolgte über die Messung des CO_2 -Gehalts im Abgas. Bei einem Kathodenpotential von 1,0 V wurde noch keine Kohlenstoffkorrosion beobachtet. Erst ab einem Potential von 1,1 V wurde CO_2 im Abgas der Zelle detektiert. Die Menge des CO_2 im Abgas nahm mit steigendem Kathodenpotential zu. Beim Vergleich von Polarisationskurven, aufgenommen vor und nach den Korrosionsversuchen bei unterschiedlich hoher Kathodenspannung, wurde ab einem Potential von 1,1 V ein Leistungsverlust von 15 % festgestellt, der mit bis auf 1,4 V steigendem Potential auf 44 % zunahm.

Bezüglich des Einflusses der Brenngaszusammensetzung und der Gasverteilung finden sich nur vereinzelte Untersuchungen in der Literatur. Beispielsweise wurde gezeigt, dass der Einfluss der Brenngaszusammensetzung und der Stöchiometrie

auf die Leistung mit voranschreitender Alterung [18] steigt. In [75] wird ein ungünstiges Flowfelddesign, welches zu lokaler Gasunterversorgung führen kann, als mögliche Alterungsursache genannt. Schließlich wurde in einer Versuchsreihe in [59](S.32) eine Reduktion der Alterungsrate um 50 % durch die Befeuchtung der Reaktanden vor Eintritt in die Zelle erreicht.

In Bezug auf die Analyse des Alterungsverhaltens in der Literatur fällt vor allem auf, dass die Abhängigkeit von Brenngaszusammensetzung und Strömungsführung noch nicht systematisch untersucht wurden. Außerdem wurden noch keine vergleichenden Alterungstests mit Stacks durchgeführt. Dies ist jedoch in Hinblick auf den Betrieb eines HT-PEFC-Stacks mit Reformat in einem APU-System von großem Interesse. Deshalb ist dies ein wesentlicher Aspekt in Kapitel 6 dieser Arbeit.

2.6 Stromdichteverteilungsmessung

In der Literatur werden verschiedene Methoden zur Messung der Stromdichteverteilung in Brennstoffzellen vorgestellt: (i) die Segmentierung von GDL und Stromabnehmerplatte [76], (ii) eine partielle Inaktivierung der MEA durch Abdecken bestimmter Bereiche oder Präparation bestimmter Bereiche ohne Katalysator [77], (iii) eine Segmentierung der Zelle mit Anschluss der Einzelsegmente an separate Lasten [77], (iv) orts aufgelöste Messung des Stroms mittels eines passiven Widerstandsnetzwerks oder Hall-Sensoren [77-81] und (v) die Magnetotomographie [82-85].

Einige dieser Methoden wurden erfolgreich für die Messung der Stromdichteverteilung in Niedertemperatur-PEFCs eingesetzt. Die am weitesten verbreitete Methode ist dabei, die Stromabnehmer zu segmentieren und die einzelnen Segmente mit verschiedenen elektronischen Lasten oder einer elektronischen Last mit mehreren Kanälen zu verbinden [86-92]. In einem ähnlichen Aufbau werden die einzelnen Elemente des segmentierten Stromabnehmers mit nur einer Last verbunden und der durch die einzelnen Leitungen fließende Strom gemessen. Die Strommessung kann dabei mittels Hall-Sensoren [93-95] oder Shunt-Widerständen erfolgen [96-98]. Andere Forschergruppen haben ein Netzwerk aus Shunt-Widerständen in eine Messplatine integriert, um mit dieser Platine die Stromdichteverteilung über der aktiven Zellfläche zu messen [99-102]. In einem darüber hinausgehenden Messaufbau wurde zusätzlich ein System zum aktiven Ausgleichen des Spannungsverlustes über den einzelnen Widerständen eingesetzt, um einen Einfluss der Messplatine auf die Stromdichteverteilung zu vermeiden [103-105].

Systeme zur orts aufgelösten Stromdichtemessung wurden auch für die Charakterisierung von HT-PEFCs eingesetzt. Lobato et al. [106] haben den Einfluss verschiedener Flowfield-Geometrien auf die Stromdichteverteilung in einer Einzelzelle gemessen. Es kam eine MEA mit einer aktiven Fläche von 49 cm^2 zum Einsatz. Als Messsystem wurde eine Platine vom Typ „current scan lin“ der Firma S++[®] in den Zellaufbau integriert. Im Betrieb mit H_2 auf der Anode und Luft bzw. O_2 auf der Kathode wurde unter Einsatz der Flowfields mit einer serpentin förmigen Kanalstruktur die beste Leistungscharakteristik und die homogenste Stromdichteverteilung realisiert. Mit demselben Messaufbau wurde auch die Veränderung der Stromdichteverteilung über der Zeit untersucht [107]. Über eine Versuchsdauer von 230 h im Betrieb mit H_2 und O_2 wurde jedoch keine signifikante Veränderung der relativen Stromdichteverteilung festgestellt.

Moser et al. [108] haben eine Zelle mit einem in acht Segmente unterteilten Kathodenflowfield entwickelt, in der eine Celtec[®]-P1000-MEA mit einer aktiven Fläche von 10 cm^2 betrieben wurde. Der lokale Strom in den Segmenten wurde dabei über Shunt-Widerstände gemessen. Die Anode wurde sowohl mit H_2 als auch mit H_2 -CO-Gemischen versorgt. Unter CO-Einfluss konnte ein Stromdichtegradient vom Anodeneingang zum Ausgang beobachtet werden.

Siegel et al. [109, 110] haben ebenfalls eine Messzelle mit einer segmentierten Kathoden-Flowfieldplatte, in die Shunt-Widerstände integriert wurden, aufgebaut. Auch hier kam eine Celtec[®]-P1000-MEA (aktive Fläche 50 cm^2) zum Einsatz und die Anode wurde sowohl mit H_2 als auch mit einem H_2 -CO-Gemisch versorgt. Die Kathodenseite wurde mit Luft in entgegengesetzter Richtung durchströmt. Unter H_2 -Betrieb ergab sich ein Gradient der lokalen Stromdichte in Strömungsrichtung der Luft, der mit größerer Stöchiometrie kleiner wurde. Mit dem Anheben der CO-Konzentration im Brenngas verschob sich das lokale Stromdichtemaximum in Richtung des Anodeneingangs. Sobald die Zelle wieder mit reinem H_2 versorgt wurde, stellten sich Zellspannung und Stromdichteverteilung wie vor dem Versuch mit CO-Beimischung ein.

Nach Kenntnis des Autors sind vor dieser Arbeit keine Stromdichteverteilungsmessung in HT-PEFC-Stacks durchgeführt worden. Teilergebnisse dieser Arbeit wurden bereits in [111, 112] veröffentlicht. Zur Messung der Stromdichteverteilung über der aktiven Fläche von Zellen innerhalb eines Brennstoffzellenstapels kommen dabei ausschließlich Methoden in Frage, die einen Stromfluss von Zelle zu Zelle ermöglichen. Alle Methoden, bei denen die Stromabnehmerplatte segmentiert wird, können nur zur Messung der Stromdichteverteilung über der aktiven Fläche von Einzelzellen oder der ersten bzw. letzten Zelle eines Zellstapels eingesetzt werden.

3 Experimentelles

Für die Analyse des HT-PEFC-Betriebsverhaltens wurden Stacks und Einzelzellen aufgebaut, betrieben und charakterisiert. Im Folgenden wird zunächst der Aufbau der verwendeten Stacks und Einzelzellen beschrieben. Anschließend werden ihr Betrieb und die verwendeten Charakterisierungsmethoden vorgestellt. Den Abschluss bildet eine Fehleranalyse.

3.1 Aufbau von Stacks und Einzelzellen

Beim Aufbau der Stacks und Einzelzellen wurde weitgehend auf identische Grundelemente zurückgegriffen. In den getesteten Stacks wurden Celtec[®]-P1000 MEAs der Firma BASF, die zur Gewährleistung einer guten Vergleichbarkeit alle aus einer Charge stammten, eingesetzt. Die quadratischen Einzelzellen wurden ebenfalls mit Celtec[®]-P1000 MEAs bestückt. In den langen Einzelzellen wurden MEAs aus eigener Produktion verwendet. Als Material für die Strömungsverteilerplatten, die gleichzeitig der elektrischen Kontaktierung der MEA dienten, kam ein durch Phenolharz stabilisiertes Graphit zum Einsatz. Die Geometrie dieser Graphitkompositplatten wurde in Hinblick auf ihren Einsatz in Stacks oder Einzelzellen angepasst. Durch Einfräsen von Kanälen wurden verschiedene Flowfield-Geometrien zur Gasverteilung und Kühlung realisiert. Zwischen Strömungsverteiler und MEA kamen Perfluoralkoxypolymer-Flachdichtungen (PFA-Flachdichtungen) zum Einsatz, die erstens Anoden- und Kathodengasraum voneinander und zur Umgebung abschlossen und zweitens eine so geringe Kompression aufweisen, dass der Abstand zwischen den Graphitkompositplatten und damit die Kompression der MEA klar definiert werden konnten. Verspannt wurden die einzelnen Zell- bzw. Stackelemente zwischen metallischen Endplatten.

3.1.1 Stacks

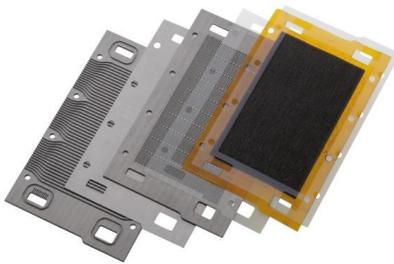
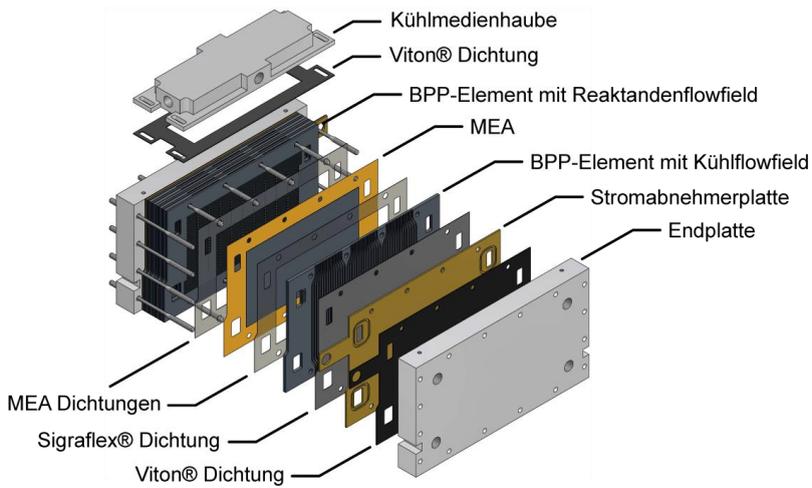
Grundlage für die aufgebauten und untersuchten Stacks ist ein Design, das am IEK-3 im Rahmen einer vorangegangenen Doktorarbeit entwickelt wurde [12]. Der Aufbau und die wesentlichen Elemente des Stacks sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Die im Stack eingesetzten MEAs besitzen eine aktive Fläche von 200 cm^2 je Zelle. Details zu Materialien und Produktion der Celtec[®]-P1000 MEAs finden sich in [70]. Aufgrund der hohen Betriebstemperatur sind auf Anoden- und Kathodenseite nur einphasige Gasströme in den Kanälen präsent. Es muss im Gegensatz zur LT-PEFC oder der Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC, *direct methanol fuel*

cell) kein flüssiges Wasser durch die Flowfields ausgetragen werden. Gleichzeitig ist der Volumenstrom im Reformatbetrieb unter der Voraussetzung gleicher Stöchiometrie auf Anoden- und Kathodenseite auf beiden Seiten ähnlich groß. Aus diesen Gründen wird auf Anoden- und Kathodenseite dieselbe Geometrie der Flowfields zur Gasverteilung über der aktiven Fläche verwendet. Die Kanäle werden in Form von zehn parallelen Mäandern über die Fläche geführt. Der Kanalquerschnitt ist $1 \times 1 \text{ mm}^2$, das Kanal-Steg-Verhältnis 1:1.

Die Gasverteilung auf die Anoden- und Kathodenseiten der einzelnen Zellen erfolgt über in die Bipolarplatten integrierte Manifolds. Die Größe der Manifolds ist für Stacks bis zu einer Länge von 100 Zellen ausgelegt [12]. Das Ziel der Auslegung war dabei, eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Reaktanden auf die einzelnen Zellen sicher zu stellen. Die Verteilermanifolds für Anode und Kathode haben eine Breite von 10 mm, die Sammlermanifolds haben eine Breite von 15 mm. Alle Manifolds haben eine Höhe von 23 mm.

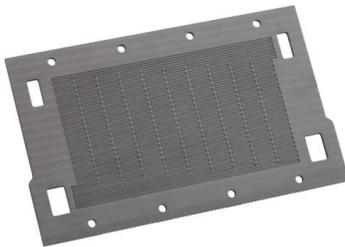
Zur Temperierung der Stacks wird ein flüssiges Kühlmedium durch 45 Kanäle von oben nach unten durch die Bipolarplatten geleitet (Abbildung 3.1 unten). Die Kanäle haben eine Tiefe von 1,5 mm und eine Breite von 2 mm. Das Kanal-Steg-Verhältnis liegt wie bei den Reaktanden-Flowfields bei 1:1. Die Verteilung des Kühlmediums auf die Zellen des Stacks und die Sammlung des austretenden Kühlmediums erfolgt über Hauben, die von oben und unten auf den Stack gesetzt werden. Die Abdichtung und elektrische Isolation erfolgte in früheren Aufbauten mit Viton[®]-Flachdichtungen, in späteren Aufbauten aufgrund einer verbesserten Dichtigkeit gegenüber austretendem Kühlmedium durch Verkleben mit hochtemperaturbeständigem Silikon.

Zur Integration sowohl der Kühlflowfields als auch der Reaktandenflowfields wurden die im Stack eingesetzten Bipolarplatten aus zwei einzelnen Graphitkompositplatten zusammengesetzt. In die eine Platte von 2 mm Dicke wurde auf einer Seite ein Reaktanden-Flowfield eingefräst. In die andere Platte von 4 mm Dicke wurde auf der einen Seite ein Reaktanden-Flowfield und auf der anderen Seite ein Kühlflowfield eingefräst. Beide Platten wurden so zusammengesetzt, dass die beiden Reaktandenflowfields außen lagen und das Kühlflowfield in der Mitte. Zwischen den Platten wurde zur Abdichtung eine 0,5 mm dicke SIGRAFLEX[®]-Flachdichtung eingelegt. Auf diese Weise entstand eine innen gekühlte Bipolarplatte. Im Stackaufbau bildet eine solche Anordnung zusammen mit der MEA und den MEA-Dichtungen aus PFA eine Wiederholeinheit bzw. Zelle. Zusammengehalten wurden die Zellen durch zwei Endplatten aus Aluminium. Zur Stromabnahme wurden an den beiden Stackenden 2 mm dicke vergoldete Edelstahlplatten in den Aufbau integriert, die durch Viton[®]-Dichtungen von den Endplatten elektrisch isoliert wurden.



Wiederholeinheit (Zelle):

- graphitische Bipolarplatten (stabilisiert durch Phenolharz) mit eingefrästen Reaktanden- und Kühlflowfields
- Celtec®-P1000 MEA
- MEA-Dichtungen aus PFA
- Sigraflex® Dichtung



Reaktandenflowfield:

- 10 parallele Mäander
- Kanalquerschnitt: 1 x 1 mm²
- Kanal-Steg-Verhältnis: 1:1
- gleiche Geometrie für Anode und Kathode (optimiert für Reformatbetrieb)



Kühlflowfield:

- 45 parallele Kanäle
- Kanaltiefe: 1,5 mm
- Kanalbreite: 2 mm
- Kanal-Steg-Verhältnis: 1:1

Abbildung 3.1: Stack-Aufbau, 200 cm² aktive Fläche, Kühlkanäle in Bipolarplatten integriert

Auf Basis des vorgestellten Designs wurden sogenannte Shortstacks mit jeweils fünf Zellen aufgebaut und in verschiedenen Versuchen in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen charakterisiert. Als Shortstack wird ein Brennstoffzellenstapel bezeichnet, der mit einer deutlich geringeren Zellenzahl als im Design vorgegeben ausgeführt ist. Dies hat den Vorteil, dass insbesondere im Fall von Langzeittests ein viel geringerer Kostenaufwand für Material und Betrieb anfällt. Es gilt jedoch zu berücksichtigen, dass sowohl die Gasverteilung als auch die Temperaturverteilung in einem Shortstack nicht der in einem Fullstack entsprechen müssen. Die Manifolds, die die einzelnen Zellen mit Reaktanden versorgen und über die die Produktabfuhr erfolgt, sind für 100 Zellen ausgelegt. In einem Shortstack mit lediglich fünf Zellen wird die Kapazität der Manifolds demnach nicht ausgeschöpft. Die Gleichverteilung der Reaktanden auf die einzelnen Zellen verbessert sich mit sinkender Zellenzahl [113]. Aufbau und Test eines Shortstacks lassen demnach keinen Schluss darüber zu, ob die Manifolds auch für eine gute Gleichverteilung der Reaktanden im Fullstack ausreichend dimensioniert wurden. Dies ist aber auch nicht Gegenstand dieser Arbeit. Werden eine ausreichende Dimensionierung der Manifolds und damit die Gleichverteilung der Gase auf die einzelnen Zellen jedoch als gegeben vorausgesetzt, ist die Strömungsführung der Gase über der Fläche der einzelnen Zellen in Short- und Fullstack identisch. Dies ist eine wesentliche Feststellung, da die Medienverteilung über der aktiven Fläche einzelner Zellen ein zentraler Parameter der in den folgenden Kapiteln vorgestellten Untersuchung ist. Ein zweiter Unterschied zwischen Short- und Fullstack ist, dass die Zellen am Stackrand einen größeren Einfluss auf das Betriebsverhalten des Stacks haben als in einem Fullstack. Ist aufgrund von konvektiver Kühlung die Temperatur in den äußeren Zellen eines Stacks niedriger als im Rest des Stacks, ist deren Auswirkung auf die Gesamtleistung des Fullstacks mit 100 Zellen vergleichsweise gering. In einem Stack bestehend aus nur fünf Zellen hat ein abweichendes Verhalten einzelner Zellen jedoch einen nicht zu vernachlässigenden Effekt auf das Gesamtverhalten. In den hier vermessenen Shortstacks steht jede Zelle in direktem Kontakt zu einer vom Kühlmedium durchströmten Wärmeaustauschzone. Darüber hinaus wurden alle Stacks mit zwei Lagen jeweils 10 mm dicker Silikonschaummatten isoliert. Deshalb lag die Temperaturdifferenz zwischen den einzelnen Zellen unterhalb der Messtoleranz von ± 1 K. Hinsichtlich der Temperaturverteilung im Stack und der Medienverteilung über der aktiven Fläche kann für die in den folgenden Kapiteln präsentierte Analyse von einer hinreichenden Übereinstimmung zwischen Short- und Fullstack ausgegangen werden.

3.1.2 Einzelzellen

In den Einzelzellmessungen kamen zwei verschiedene Zelldesigns zum Einsatz:

- eine quadratische Einzelzelle mit aktiver Fläche von $16,65 \text{ cm}^2$,
- und eine lange rechteckige Einzelzelle mit einer $10 \times 217 \text{ mm}^2$ großen aktiven Fläche.

Das quadratische Zelldesign, gezeigt in Abbildung 3.2, wurde zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Reformatbestandteile auf die Zelleistung eingesetzt. In den Zellen wurden wie in den Stacks Celtec[®]P-1000 MEAs betrieben.



Abbildung 3.2: quadratische Einzelzelle, $16,65 \text{ cm}^2$ aktive Fläche

Auf Anoden- und Kathodenseite kam wie im Stack ein identisches Flowfield-Design zum Einsatz: ein dreifach-Mäander mit einer Kanalquerschnittsfläche von $1 \times 1 \text{ mm}^2$ und einem Kanal-Steg-Verhältnis von 1:1. Die Flowfields wurden in zwei jeweils 4 mm dicke Graphitkompositplatten eingefräst. Die Temperierung der Zelle erfolgte über in beide Endplatten eingesetzte elektrisch geregelte Heizpatronen, die jeweils über eine maximale Heizleistung von 100 W verfügten.

Die lange Zelle (Abbildung 3.3) zeichnet sich dadurch aus, dass die Gase auf Anoden- und Kathodenseite durch fünf lange gerade parallele Kanäle an der MEA vorbeigeführt werden. Gas-Crossover unter den Stegen wird durch die Parallelführung der Kanäle vermieden. Es ergeben sich eindeutig definierte Betriebsbedingungen über der Kanallänge. Die Flowfield-Kanäle wurden in 3 mm dicke Graphitkompositplatten gefräst.

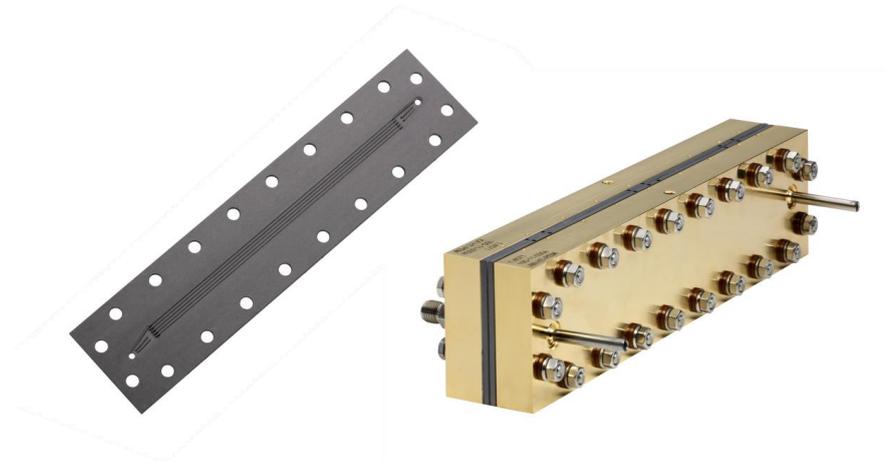


Abbildung 3.3: lange Einzelzelle, 21,7 cm² aktive Fläche

Eine gleichmäßige Temperaturverteilung über der gesamten Zelllänge wurde durch die Beheizung der Zelle durch vier außen aufgeklebte Heizpads gewährleistet, die die gesamte Zelllänge zwischen Gaseinlass und –Auslass abdeckten und deren Heizleistung von je 30 W einzeln geregelt wurde. Darüber hinaus besitzen die 20 mm dicken Edelstahl-Endplatten eine hohe Wärmeleitfähigkeit längs der Kanäle. Schließlich wurde die lange Zelle wie die getesteten Shortstacks mit zugeschnittenen Silikonschaummatten (10 mm, 2 Lagen) thermisch isoliert.

Die lange Zelle wurde in allen Versuchen mit einer Stromdichteverteilungsmessplatte ausgestattet (vergleiche Abschnitt 3.3.2). Insbesondere hinsichtlich der Stromdichteverteilungsmessung ist eine möglichst gute elektrische Leitfähigkeit der Endplatten erforderlich, die im Einzelzell-Aufbau auch als Stromabnehmer dienen. Das Potentialgefälle in Richtung des Stromabgriffs muss dabei minimiert werden um dem Ideal einer Äquipotentialfläche möglichst nahe zu kommen. Gewährleistet wird die dafür erforderliche hohe elektrische Leitfähigkeit durch einen großen effektiven Leitungsquerschnitt, der vor allem durch die hohe Dicke der Endplatten erreicht wird. Zur Reduktion des elektrischen Kontaktwiderstands wurden die Endplatten vergoldet. Die in den langen Zellaufbauten eingesetzten MEAs wurden am IEK-3 hergestellt. Eine Beschreibung des Produktionsprozesses findet sich in [9, 72], die Datenblätter der MEAs sind im Anhang dargestellt (Abschnitt 9.2.2).

3.2 Betrieb von Stacks und Einzelzellen

Der Betrieb der Stacks und Zellen erfolgte in verschiedenen Testständen. Alle Stacks wurden in einem Hydrogenics®-Teststand vermessen. Die wesentlichen Komponenten dieses Teststands sind eine TDI RBL232 50-400-200 Last, Bronckhorst EL-Flow® Durchflussregler für die Versorgung der Stacks mit Reaktionsgasen und eine Zellspannungsüberwachung der Firma Beckhoff. Als Kühlmedium kam ein Wärmeträgeröl der Firma Fragol (FRAGOLTHERM® S-15-A) zum Einsatz. Das Kühlmedium wurde durch eine Zentrifugalpumpe in einem Kreislauf mit einer geregelten Kühlmediumflussrate f_{KM} umgewälzt. Mittels eines elektrischen Heizers mit einer Leistung von maximal 1,2 kW und eines Luftkühlers, die in den Kühlmediumkreislauf integriert wurden, wurde die Kühlmedieeinlasstemperatur $T_{KM,ein}$ eingestellt. Die zugeordnete Messstelle befand sich in der Mitte der Ölverteilerhaube. Die eintretenden Reaktionsgase wurden durch Schlauchheizungen ebenfalls auf diese Einlasstemperatur vorgewärmt.

In den Testständen, die zum Betrieb der Einzelzellen eingesetzt wurden, kommen Lasten der Firma Höcherl&Hackl zum Einsatz. Die Zellspannung wurde mit einem Keithley Datalogger gemessen und an einen PC übermittelt. Die Gasversorgung der Zellen wurde wie im Stack-Teststand durch Bronckhorst EL-Flow® Durchflussregler gewährleistet. Die Beheizung der Einzelzellen erfolgte elektrisch. Eine aktive Kühlung der Einzelzellen war nicht erforderlich.

Die Steuerung der Last erfolgte unter Vorgabe der Stromdichte. Die Gasströme wurden mit dem Ziel konstanter Stöchiometrie auf Anode λ_A und Kathode λ_K geregelt. Bei Stromdichten unterhalb von $0,2 \text{ A cm}^{-2}$ wurden Einzelzellen und Stacks mit konstanten Gasvolumenströmen versorgt. Diese Grenze wurde im Zuge der Messung des Alterungsverhaltens der Stacks (Kapitel 6) auf $0,1 \text{ A cm}^{-2}$ reduziert. Die Zusammensetzung des Gasgemischs zur Versorgung der Anode im Reformatbetrieb wurde im Stack-Teststand mit Hilfe von unabhängigen Durchflussreglern für die einzelnen Gaskomponenten eingestellt. Die Einzelzellen-Teststände wurden mit fertig gemischten Gasen aus Druckgasflaschen versorgt.

Auf Basis der in Kapitel 4 durchgeführten Analyse des Einflusses der verschiedenen Reformatkomponenten auf die Zelleistung wurde ein synthetisches Reformat definiert, das die gleichen Eigenschaften wie reales Reformat besitzt aber aus weniger Komponenten besteht. Die Verringerung der Anzahl der Gase reduziert den technischen Aufwand für das Mischen der Gase und die Kosten für deren Bereitstellung. Im Zuge dieser Abstraktion wurden alle in Bezug auf ihren Einfluss auf die Zelleistung als inert anzusehenden Komponenten durch N_2 ersetzt. Dies betrifft im Wesentlichen CO_2 aber auch die geringen Mengen CH_4 und Ar. Um auch den Einfluss von Wasser im Brenngas zunächst auszuschließen, wird ein getrocknetes Reformat nachgebildet. Das so definierte trockene synthetische Reformat ist ein Stoffgemisch aus den drei Komponenten H_2 , CO und N_2 . In Hinblick auf eine

gute Vergleichbarkeit mit zuvor durchgeführten Messungen wurde die folgende Zusammensetzung gewählt: 42,1 Vol.-% H₂, 1,0 Vol.-% CO und 56,9 Vol.-% N₂. Die Zusammensetzung ist vergleichbar mit der in Tabelle 9.1 im Anhang dargestellten Zusammensetzung im Falle von 1,0 Vol.-% CO im Dieselreformat. In allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Stacktests kam das hier definierte synthetische trockene Reformat zum Einsatz.

3.3 Messmethoden

Zur experimentellen Charakterisierung des Betriebsverhaltens von Stacks und Einzelzellen wurde auf verschiedene Methoden zurückgegriffen. Diese werden im Folgenden beschrieben.

3.3.1 Aufnahme von Polarisationskurven

Polarisationskurven wurden zur Untersuchung der Leistungscharakteristik von Einzelzellen und Stacks unter verschiedenen Betriebsbedingungen aufgenommen. Ausgehend von der offenen Klemmspannung wurde die Stromdichte bis zu einem zuvor definierten Limit schrittweise erhöht und anschließend wieder reduziert. Gleichzeitig wird die Zellspannung protokolliert. Wesentliche Faktoren für eine aussagekräftige Polarisationskurve sind die Wahl der Haltezeit und der Schrittweite. Im Betrieb der Einzelzellen wurde eine Haltezeit von 60 Sekunden gewählt, in den Stackexperimenten eine Haltezeit von 180 Sekunden. Die Schrittweite betrug in der Regel $0,05 \text{ A cm}^{-2}$. In einigen Messungen wurde bis zu einer Stromdichte von $0,15 \text{ A cm}^{-2}$ eine reduzierte Schrittweite von $0,025 \text{ A cm}^{-2}$ gewählt. In den Stackexperimenten wurde eine geringe Abweichung der durch Aufnahme einer Polarisationskurve bestimmten Zellspannung von der während des kontinuierlichen Betriebs gemessenen Zellspannung realisiert. Die Abweichung war bei einer mittleren Stromdichte von $0,4 \text{ A cm}^{-2}$ kleiner als 1 %.

3.3.2 Stromdichteverteilungsmessung

Für die Messung der Stromdichteverteilung in dieser Arbeit kamen segmentierte Messplatinen zum Einsatz, die in den Aufbau von Stacks und Einzelzellen integriert wurden.

Für die Stromdichteverteilungsmessung im Stack wurde eine an das Stackdesign angepasste segmentierte Stromdichtemessplatine vom Typ „current scan lin“ der

Firma S++[®] eingesetzt. Das in diesem Gerät angewandte Messprinzip basiert darauf, dass ein von Strom durchflossener Leiter von einem magnetischen Feld umgeben ist, dessen Stärke von der Stromstärke abhängt. Das Funktionsprinzip wird im Folgenden anhand der vereinfachten Skizze (Abbildung 3.4) erläutert.

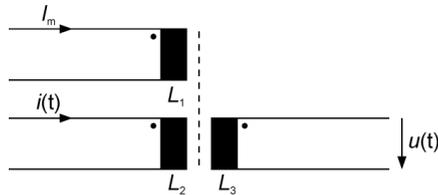


Abbildung 3.4: Funktionsskizze Strommessung mit "current scan lin" [81]

Der zu messende elektrische Strom I_m , der durch die einzelnen Segmente fließt, wird durch die Spule L_1 geleitet und das dadurch entstandene Magnetfeld durch einen Eisenkern (dargestellt durch die gestrichelte Linie) verstärkt. Während der Messung wird ein Wechselstrom $i(t)$ durch die Spule L_2 geleitet, dessen Betrag im Vergleich zum zu messenden Strom klein ist. Dadurch wird in Spule L_3 eine Spannung $u(t)$ induziert. Diese Spannung ist unter anderem von der Stärke des durch den Strom I_m induzierten Magnetfelds und der Temperatur abhängig. Es liegt also bei konstanter Temperatur ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Strom I_m , der durch die einzelnen Segmente fließt, und der gemessenen Spannung $u(t)$ vor. Zur Kalibrierung ist eine weitere Spule integriert. Alle Spulen haben nur eine Windung und werden durch ringförmige Eisenkerne gelegt. Eine ausführliche Beschreibung und Erklärung von Aufbau und Funktion des Messsystems findet sich in [80, 81].

Die Messplatine, zu sehen in Abbildung 3.5 (links), ist in 26×15 Strommesszellen unterteilt, von denen jede eine Oberfläche von $7 \times 7,33 \text{ mm}^2$ besitzt. Sie ist 3 mm dick und mit Gold beschichtet, um den Kontaktwiderstand zu minimieren. Die Platine wird zwischen den Zellen Nr. 3 und 4 des Shortstacks flankiert von zwei Bipolarplattenelementen eingebaut. Dies ist in Abbildung 3.5 (rechts) dargestellt. Eine gute elektrische Leitfähigkeit wird durch zwei 0,5 mm dicke SIGRAFLEX[®]-Dichtungen zwischen der Messplatine und den Graphitkompositplatten sichergestellt. Bei Raumtemperatur lag der Spannungsabfall zwischen den beiden an die Messplatine angrenzenden Graphitkompositplatten bei einer angelegten mittleren Stromdichte von $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ unterhalb von 5 mV. Aufgrund der minimalen konstruktiven Anpassungen für den Einbau der Messplatine und ihres geringen Widerstands wurde eine gute Vergleichbarkeit der Stacktests mit und ohne Messplatine sichergestellt.

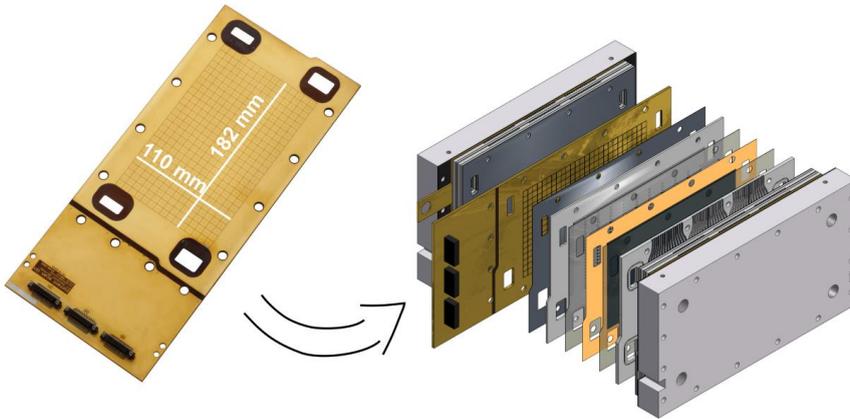


Abbildung 3.5: Stromdichtemessplatine "current scan lin" und ihr Einbau im Stack

Für eine akkurate Messung der Stromdichteverteilung ist die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Messsystems von großer Relevanz. Die Temperaturverteilung im Zellstapel ist abhängig von der Last, dem Kühlvolumenstrom und den Einlasstemperaturen der Reaktanden. Deshalb muss das Messsystem im Betrieb kalibriert werden. Die Kalibrierung erfolgt über die Steuersoftware des Systems, die von S++[®] zur Verfügung gestellt wurde. Im Rahmen des Kalibriervorgangs wird jede Zelle der Messplatine über die Kalibriererspule mit einem in Stufen ansteigenden Strom versorgt und das Spannungssignal gemessen. Die Grenzen und die Schrittweite des Kalibrierstroms werden in der Software vorgegeben und müssen an den durch die Betriebsstromdichte des Stacks abgedeckten Bereich angepasst werden. Durch die Kalibrierung wird ein Datensatz erzeugt, der den Zusammenhang zwischen dem Segmentstrom und dem zugehörigen Spannungssignal für jedes Segment beschreibt. Zwischen den gemessenen Kalibrierungswerten wird linear interpoliert.

Während der Kalibrierung muss die an den Stack angelegte Last abgeschaltet werden. Andernfalls wird der Kalibrierstrom vom Stackstrom überlagert. Aufgrund dieser Voraussetzung kann die Kalibrierung nicht im laufenden Betrieb erfolgen. Dies ist insofern ungünstig, da das Temperaturprofil unter Last nicht dem Profil ohne Last entspricht. Mit der Lastabschaltung setzt eine Änderung des Temperaturprofils ein. Die Kalibrierung muss also schnell erfolgen um unter Ausnutzung der thermischen Trägheit des Stacks einen für den Betriebspunkt unter Last passenden Datensatz zu generieren. Durch Optimierung des Prozesses konnte die Kalibrierung innerhalb von ca. 30 Sekunden durchgeführt werden. Der Temperaturabfall im Stack wurde somit auf unter 2 K begrenzt. Die Auswirkung dieser Temperaturabweichung auf die Stromdichteverteilungsmessung wird im Rahmen

der Fehleranalyse (Abschnitt 3.4.2) berücksichtigt. Nach der Kalibrierung wurde der Stackstrom wieder auf den gewünschten Wert angehoben und nach Stabilisierung der Betriebsparameter die Stromdichteverteilung gemessen und gespeichert. Die Auswertung und Erstellung der Abbildungen für die folgenden Kapitel erfolgte mit MATLAB®.

Für die Messung der Stromdichteverteilung in der langen Einzelzelle konnte ein einfacheres System des gleichen Herstellers eingesetzt werden, eine Messplatine vom Typ „current scan shunt“. Auch diese Platine ist im Bereich der aktiven MEA-Fläche in Segmente unterteilt und mit Gold beschichtet. Entlang der Kanäle sind in einer Reihe 70 Segmente angeordnet, die jeweils eine Fläche von $3,1 \times 10 \text{ mm}^2$ bedecken. Die Platine ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Die Strommessung durch die Segmente erfolgt bei dieser Platine mittels in die Segmente integrierter Shunt-Widerstände. Für die Messung der Stromdichteverteilung im Stack hätte diese Technik nicht mit einer vergleichbar hohen Auflösung eingesetzt werden können, da die Anzahl der kontaktierbaren Segmente limitiert ist. Beim „current scan shunt“ muss jede einzelne Zelle mit der Auswerteelektronik verbunden werden, beim „current scan lin“ müssen nur jede Zeile und jede Spalte kontaktiert werden [81].

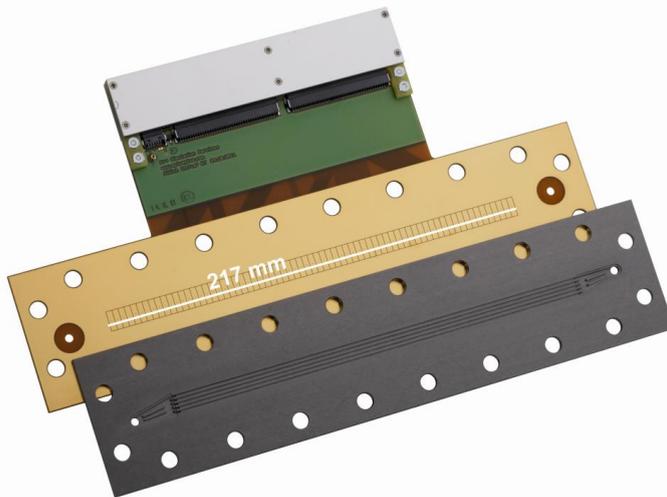


Abbildung 3.6: Stromdichtemessplatine „current scan shunt“ für lange Einzelzelle mit Flowfield

Das System zeichnet sich dadurch aus, dass während des Betriebs keine Kalibrierung erforderlich ist und die Ströme durch die Segmente jederzeit sofort gemessen werden können. Die Platine wurde bereits vor der Auslieferung kalibriert. Dies ist möglich, da die Temperaturabhängigkeit der Shuntwiderstände bekannt, konstant und gering ist. Um für den Betrieb in einem breiten Temperaturbereich eine aus-

reichende Genauigkeit zu erzielen, wurde für die Berechnung des Stroms auch die aktuelle Temperatur berücksichtigt. Diese wird ebenfalls orts aufgelöst gemessen (siehe dazu Abschnitt 3.3.3).

Platziert wurde die Messplatine zwischen Strömungsverteilerplatte und Endplatte. Abdichtung und elektrische Kontaktierung erfolgten wie bei der Messung im Zellstapel mittels 0,5 mm dicken SIGRAFLEX[®]-Dichtungen auf beiden Seiten der Platine.

3.3.3 Temperaturmessung

Die Temperaturüberwachung erfolgte in allen Versuchen über Thermoelemente (Stack: Typ T, Einzelzelle: Typ K). Thermoelemente, die mit der entsprechenden Teststands Umgebung direkt verbunden sind, lieferten dabei kontinuierlich Daten an die Steuerungssoftware. In Stackexperimenten wurden alle Ein- und Auslässe, sowohl der Gase als auch des Kühlmediums, überwacht. Zusätzlich konnten Thermoelemente in einigen Stackaufbauten über in die Bipolarplatten eingefräste Kanäle im Inneren der Stacks positioniert werden. In Einzelzellexperimenten wurden die Thermoelemente in die Endplatten eingebracht, um deren Temperatur überwachen und regeln zu können.

Zusätzlich konnten die Messplatinen für die Stromdichteverteilungsmessung zur Aufnahme der Temperaturverteilung genutzt werden. Dafür sind die Messplatinen mit Temperaturmesszellen ausgestattet. Im Falle der Platine für die Messung der Stromdichteverteilung im Stack bedeckt eine Temperaturmesszelle jeweils sechs Stromdichtemesszellen. Dadurch steht eine Auflösung von 13 x 5 Temperaturmesszellen über der aktiven Fläche zur Verfügung. In der Platine für die lange Einzelzelle sind 14 Temperaturmesszellen, die jeweils fünf Stromdichtemesszellen überdecken, über die Kanallänge verteilt. Die Funktion der Temperaturmesszellen basiert auf der Temperaturabhängigkeit der für die Messung eingesetzten elektrischen Widerstände. Die Kalibrierung muss dabei mit Bezug auf eine externe Referenz erfolgen. Die Platine, die im Stack zum Einsatz kam, wurde dabei in-situ im auf 160 °C aufgeheizten Stack mit den Thermoelementen des Teststands kalibriert. Dabei wurde, um eine homogene Temperaturverteilung während der Kalibrierung zu gewährleisten, vorgeheizter Stickstoff auf Anoden- und Kathodenseite zugeführt und ein hoher Kühlmediestrom von 3 L min⁻¹ durch den 5-Zellen-Shortstack geleitet. Die Temperaturmessung der Platine für die lange Einzelzelle wurde mittels eines externen Temperiergeräts eingespannt zwischen zwei Aluminiumplatten kalibriert.

3.3.4 Impedanzspektroskopie

Zur Bestimmung der Leitfähigkeit des Elektrolyten wurden Impedanzspektren von Stacks und Einzelzellen aufgezeichnet. Dafür wurde ein Potentiostat (Zahner Zenium der Zahner-Elektrik GmbH & Co.KG) parallel zur Teststand-Last geschaltet und dem Stack oder der Einzelzelle ein sinusförmiges Stromsignal aufgeprägt. Gleichzeitig wurden Amplitude und Phasenverschiebung der aus der Stromschwankung resultierenden Schwankung der Spannung des Stacks oder einzelner Zellen ermittelt. Bei Auftragung der Impedanz im Nyquist-Diagramm ist der Ohm'sche Widerstand zwischen den Spannungsabgriffen als Realteil des ersten Schnittpunkts des Spektrums mit der realen Achse (x-Achse) abzulesen [7](S.238). Der Ohm'sche Widerstand wird in der Regel von der protonischen Leitfähigkeit dominiert [7](S.122). In den Stackmessungen wurde eine Amplitude des Stromsignals von 2 A gewählt. Das Frequenzspektrum erstreckte sich zwischen 20 kHz und 0,1 Hz.

3.4 Fehleranalyse

Für die Bewertung der mit Hilfe der verschiedenen Messmethoden ermittelten Daten ist die Kenntnis der damit verbundenen Messunsicherheit notwendig. Im Folgenden wird zunächst die Zellspannungsmessung dahingehend untersucht. Anschließend werden Messunsicherheit und systematischer Fehler bei der Stromdichteverteilungsmessung analysiert.

3.4.1 Zellspannungsmessung

Die in den folgenden Kapiteln durchgeführte Analyse der Brennstoffzellenleistung stützt sich auf die Messung der Zellspannung unter verschiedenen Betriebsbedingungen. In Tabelle 3.1 sind die verschiedenen Funktionsgruppen sowohl des verwendeten Stack- als auch des verwendeten Einzelzellen-Teststands mit ihren jeweiligen vom Hersteller angegebenen Fehlertoleranzen aufgeführt.

Tabelle 3.1: Fehlertoleranzen der im Versuchsaufbau verwendeten Funktionsgruppen (Herstellerangaben)

Funktion	Stack-Teststand	Einzelzellen-Teststand
Zellspannungsmessung	$\pm 1 \text{ mV}$	$\pm 1 \text{ mV}$
Last	$\pm 0,2 \% \text{ v. Messwert plus}$ $\pm 0,1 \% \text{ v. Endwert (200 A)}$	$\pm 0,2 \% \text{ v. Messwert plus}$ $\pm 0,05 \% \text{ v. Endwert (50 A)}$
Temperatursteuerung	$\pm 1 \text{ K}$ (Typ T Thermoelemente)	$\pm 2,2 \text{ K}$ (Typ K Thermoelemente)
Durchflussregler	$\pm 0,8 \% \text{ v. Messwert plus}$ $\pm 0,2 \% \text{ v. Endwert}$	$\pm 0,8 \% \text{ v. Messwert plus}$ $\pm 0,2 \% \text{ v. Endwert}$

Die Messtoleranz der Zellspannungsmessung selbst ist mit $\pm 1 \text{ mV}$ sehr gering. Diese Angabe ist für die Charakterisierung der Messunsicherheit jedoch nicht ausreichend. Da die Zellspannung von den Betriebsbedingungen abhängt, muss die Angabe der Messunsicherheit auch der Unsicherheit beim Einstellen der Betriebsparameter Rechnung tragen. Zu diesem Zweck wurde die Standardabweichung unter Berücksichtigung der Toleranz bei Einstellen der Betriebsbedingungen mit Hilfe der Monte Carlo Methode bestimmt. Die Umsetzung erfolgte mit MATLAB/Simulink und ist angelehnt an die Beschreibung der Methode in [114]. Zuerst wurde die Beziehung der n Eingangsgrößen X_i mit der Ausgangsgröße des Modells Y definiert (Gl. 3.1). Wobei als Ausgangsgröße die Zellspannung und als Eingangsgrößen die eingestellte Last, die Betriebstemperatur, die Stöchiometrie und die Brenngaszusammensetzung gewählt wurden.

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Die Abhängigkeit der Zellspannung von den verschiedenen Betriebsparametern wurde auf Basis experimentell ermittelter Daten in der Nähe einzelner Betriebspunkte linear angenähert. Die daraus resultierende konkrete Form von Gleichung 3.1 ist Gleichung 3.2.

$$Y = c_0 + c_1 X_1 + c_2 X_2 + c_3 X_3 + c_4 X_4 + c_5 X_5 \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Dabei ist c_0 die Zellspannung am betrachteten Betriebspunkt. Die Konstanten c_1 bis c_5 beschreiben die ermittelte lineare Abhängigkeit der Zellspannung von den Betriebsparametern, die durch Linearisierung experimenteller Daten ermittelt wurden. Da diese Abhängigkeiten für verschiedene Betriebspunkte unterschiedlich ausfallen, kann keine generelle Standardabweichung für die Ermittlung der Zellspannung angegeben werden. In Gleichung 3.2 wird die Abweichung von ihrem Sollwert als Eingangsgröße eingesetzt. Dafür werden mit Hilfe eines Zufalls-

generators, der gleichverteilte Werte $\rho_{i,m}$ zwischen -1 und 1 liefert, M Stichproben ξ_m der Eingangsgrößen generiert (Gl. 3.3).

$$\xi_{i,m} = (\xi_{i,\max} - \xi_{i,\text{mittel}}) \rho_{i,m} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Der Ausdruck $\xi_{i,\max} - \xi_{i,\text{mittel}}$ stellt dabei den maximalen Fehler der entsprechenden Eingangsgröße am betrachteten Betriebspunkt dar. Durch Einsetzen der Stichprobenwerte der Eingangsgrößen in die Modellfunktion werden die resultierenden Werte für die Ausgangsgröße η_m berechnet (Gl. 3.4).

$$\eta_m = f(\xi_{1,m}, \xi_{2,m}, \dots, \xi_{n,m}) \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Die eingesetzten Werte für α und die maximalen Fehler, die auf Basis der Herstellerangaben in Tabelle 3.1 bestimmt wurden, finden sich im Anhang, Abschnitt 9.2.3.

Für die Berücksichtigung des Messfehlers bei der Spannungsmessung wird auch der Ausgangsgröße ein Fehlerintervall von ± 1 mV zugeordnet. Aus der resultierenden Verteilung der Werte für die Ausgangsgröße wird schließlich die Standardabweichung bestimmt. Für den Betrieb mit reinem H_2 bzw. 2,0 Vol.-% CO und 98 Vol.-% H_2 auf der Anoden- und Luft auf der Kathodenseite ist die Standardabweichung bei der Zellspannungsmessung in Tabelle 3.2 für zwei verschiedene Stromdichten angegeben.

Tabelle 3.2: Standardabweichung der Zellspannungsmessung, ermittelt mit der Monte Carlo Methode ($T = 160$ °C, $\lambda = 2/2$, Kathode: Luft)

	100 Vol.-% H_2	2,0 Vol.-% CO, 98 Vol.-% H_2
$j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$	1,4 mV	2,8 mV
$j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$	1,7 mV	6,3 mV

Im Betrieb mit H_2 und Luft ergibt sich als Standardabweichung der Zellspannungsmessung ein Wert von 1,4 mV bei einer mittleren Stromdichte von $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$. Bei $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$ lieferte die Monte-Carlo-Simulation einen etwas höheren Wert von 1,7 mV. Dies ist auf den stärkeren Einfluss der Temperaturschwankung bei höherer Stromdichte zurückzuführen. Neben der Betrachtung des Betriebs mit reinem H_2 wurde auch ein Gasgemisch mit 2 % CO und 98 Vol.-% H_2 betrachtet. Hier sind die ermittelten Standardabweichungen mit 2,8 mV und 6,3 mV bei $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ bzw. $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$ deutlich größer. Dies ist im Wesentlichen auf eine stärkere Abhängigkeit der Zellspannung von der Temperatur unter CO-Einfluss zurückzuführen (vergleiche Kapitel 4). Eine höhere Genauigkeit kann deshalb vor allem durch eine bessere Einstell-Genauigkeit der Zelltemperatur erzielt werden. Werden in den Einzelzellentestständen wie im Stackteststand anstel-

le der Typ K auch Typ T Thermoelemente eingesetzt und damit das Fehlerintervall auf ± 1 K gesenkt, ergeben sich Standardabweichungen von 1,5 mV bzw. 3,0 mV für $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ bzw. $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$.

3.4.2 Stromdichteverteilungsmessung

Der Fehler, der bei der Messung der Stromdichteverteilung in Stacks und Einzelzellen zu beachten ist, setzt sich aus zwei Komponenten zusammen. Zum einen ist dies der Fehler bei der Messung des Stroms, der durch die einzelnen Segmente der Messplatinen fließt. Zum anderen ist dies die systematische Abweichung zwischen der Stromdichteverteilung in der MEA und der Stromdichteverteilung in der Messplatine.

Der Fehler in der Strommessung hängt dabei im Falle der im Stack eingesetzten Messplatine im Wesentlichen von der Qualität der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Kalibrierung ab. Wie beschrieben, fiel die gemessene Stacktemperatur aufgrund der Lastabschaltung während der Kalibrierung bis zu 2 K unter den am jeweiligen Betriebspunkt gemessenen Wert. Dies führte dazu, dass die gemessenen Werte für die Stromdichte über der tatsächlichen Stromdichte lagen. Beim Vergleich der Summe aller Segmentströme mit dem durch die Last angelegten Gesamtstrom ergab sich eine Abweichung von +5 % bei $0,2 \text{ A cm}^{-2}$, die bis $0,6 \text{ A cm}^{-2}$ auf maximal +8,5 % anstieg. Im Falle des in der langen Einzelzelle eingesetzten Messsystems liegt die Abweichung der gemessenen mittleren Stromdichte von der über die Teststand-Last eingestellten Stromdichte unter 1 %.

Eine systematische Abweichung zwischen der Stromdichteverteilung in der MEA und der Stromdichteverteilung in der Messplatine ist auf die Querleitfähigkeit der dazwischenliegenden Graphitkompositplatten zurückzuführen. Im Folgenden werden diese Platten als Bipolarplatten bezeichnet. Auch unter der Annahme einer Äquipotentialfläche im Stromsammelr führt eine ungleiche Stromdichteverteilung in der MEA in Kombination mit dem Leitungswiderstand zwischen MEA und Stromsammelr zu Potentialdifferenzen innerhalb der Bipolarplatte. Bestimmt wird dieser Widerstand von Material und Dicke der Bipolarplatte, den eingesetzten Flachdichtungen und der zur Stromdichteverteilungsmessung eingebauten Messplatine. Hinzu kommen noch Kontaktwiderstände zwischen den einzelnen Bauteilen. Die entstehende Potentialdifferenz ist die Triebkraft für Querströme innerhalb der Bipolarplatte, die sich in einer Differenz zwischen Stromdichteverteilung in der MEA und Stromdichteverteilung in der Messplatine widerspiegelt. Die in der Messplatine gemessene Stromdichteverteilung entspricht also nur im Falle einer homogenen Stromdichteverteilung der Stromdichteverteilung in der MEA.

Eckl et al. [115] modellierten die Querleitfähigkeit in der Bipolarplatte mit Hilfe eines Finite-Elemente-Ansatzes. Dabei wurde untersucht, in welchem Maße sich der Strom in einem quadratischen Feld aus neun verbundenen Segmenten, in dem nur das mittlere Segment mit Strom versorgt wurde, durch Querleitung auf alle Segmente verteilte. Schröder [116] modellierte für die Abschätzung der Querströme Bipolarplatte und Messplatine in Form eines Widerstandsnetzwerks. In diesem Modell wurde eine quadratische Bipolarplatte in 25 miteinander verbundene Segmente unterteilt. Unter Anwendung der Kirchhoffschen Knoten- und Maschenregel wurde die Stromdichteverteilung hinter der Bipolarplatte (Grenze zum Stromsammelner) in Abhängigkeit von der vorgegebenen Stromdichteverteilung vor der Bipolarplatte (Grenze zur MEA) berechnet. Auch hier wurde nur der Fall untersucht, dass der eintretende Strom eines Segments von den übrigen abweicht. Je nach angenommenem Widerstand des Messsystems sowie der Geometrie und Leitfähigkeitsdaten der modellierten Bipolarplatten ergaben sich bei Betrachtung einzelner Segmente hohe Abweichungen des lokal ein- und austretenden Stroms. Beispielsweise erreichte der in [115] berechnete austretende Strom im mittleren Segment bei einem Widerstand des Messsystems von $5 \text{ m}\Omega$ nur 35 % des eintretenden Stroms. 65 % des Stroms wurde an die umliegenden Segmente abgeleitet. Im Stromdichteprofil stationär betriebener HT-PEFC-MEAs ist eine derart drastische Abweichung des lokalen Stroms vom umliegenden Bereich nicht zu erwarten. Wie in den nachfolgenden Kapiteln deutlich wird, stellt sich ein Gradient der Stromdichteverteilung über der Zellfläche ein. Aufgrund der geringeren Spreizung der lokalen Stromdichte ist eine geringere Abweichung zwischen der Stromdichteverteilung in der Messplatine hinter der Bipolarplatte und der Stromdichteverteilung beim Übergang von MEA zur Bipolarplatte zu erwarten. Zur Berechnung dieser Abweichung wurde das von Schröder [116] vorgestellte Widerstandsnetzwerk in der Form abgewandelt, dass an Stelle einer Fläche, eine lineare Kette von Segmenten untersucht wurde. Dem eintretenden Strom wurde ein Profil aufgeprägt. Es wurde also nicht nur der Strom einzelner Segmente bei ansonsten homogener Stromdichteverteilung variiert. In Abbildung 3.7 ist ein Ausschnitt des verwendeten Widerstandsnetzwerks, bestehend aus n Segmenten dargestellt. Die Präsenz von Flowfieldkanälen wird vernachlässigt.

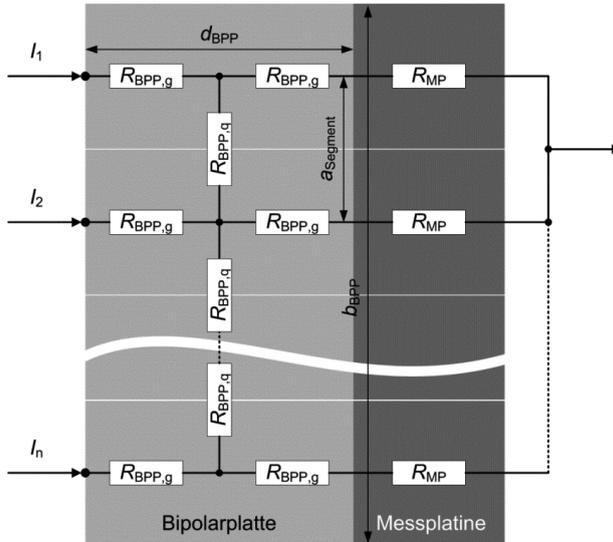


Abbildung 3.7: Widerstandsnetzwerk zur Modellierung von Querleitfähigkeit in der Bipolarplatte

Die eintretenden Segmentströme I_1 bis I_n werden anhand eines Profils vorgegeben. Die Ströme durch die Segmente der Messplatte lassen sich dann in Abhängigkeit von den Widerständen in Bipolarplatte und Messplatte berechnen. Dabei sind die Widerstände in der Bipolarplatte senkrecht und parallel zur Plattenebene ($R_{BPP,g}$ und $R_{BPP,q}$) von Material und Geometrie abhängig. Die Geometrie wird dabei durch Breite (b_{BPP}) und Dicke (d_{BPP}) der Bipolarplatte sowie der Anzahl der Segmente bestimmt. Die Berechnung der BPP-Widerstände in Abhängigkeit von den Material- und Geometrieparametern wird im Anhang, Abschnitt 9.2.4, beschrieben. Der Widerstand R_{MP} beschreibt den Widerstand der einzelnen Segmente der Messplatte, auf dessen Bedeutung im Folgenden näher eingegangen wird.

Der Widerstand innerhalb des Stromsammlers wird bei der Berechnung vernachlässigt, da die Stromsammler so ausgelegt sind, dass sich ein sehr geringer Widerstand ergibt. In der Edelstahl-Endplatte der langen Zelle ist die Querleitfähigkeit aufgrund des relativ zur Bipolarplatte geringen spezifischen Widerstands von Edelstahl von $0,72 \mu\Omega \text{ m}$ und einer höheren Dicke von $d = 20 \text{ mm}$ im Vergleich zur Dicke der Bipolarplatte von $d_{BPP} = 3 \text{ mm}$ um den Faktor 463 höher. Im Stack steht die Messplatte in keinem Kontakt zum Stromsammler. Auf die daraus folgenden Konsequenzen wird später eingegangen.

In Abbildung 3.8 a) sind das vorgegebene Stromdichteverteilungsprofil in der MEA und das ermittelte Profil der Stromdichteverteilung in der Messplatte dargestellt. Es wurde eine lineare Stromdichteverteilung mit Steigung -1 vorgegeben. Die Strom-

dichte in der Messplatine wurde für den Fall einer Unterteilung der Bipolarplatte in 8 verbundene Segmente berechnet. Das Stromdichteprofil in der Messplatine wird durch eine polynomische Funktion 5. Ordnung angenähert. Eine Analyse des Einflusses der Segmentzahl findet sich im Anhang, Abschnitt 9.2.4. Sie zeigt, dass auf Basis von 8 Segmenten eine gute Annäherung an die sich in der Messplatine ergebene Stromdichteverteilung möglich ist. Wichtige Voraussetzung für die Unabhängigkeit der Stromdichteverteilung in der Messplatine von der Segmentzahl ist, dass der flächenbezogene Widerstand der Messplatine inklusive Übergangswiderständen bei Veränderung der Segmentgröße der Platine konstant bleibt. Für die Berechnung wurde die Breite der Bipolarplatte mit $b_{\text{gesamt}} = 80 \text{ mm}$ und die Dicke mit $d_{\text{BPP}} = 3 \text{ mm}$ angesetzt. Der flächenbezogene Widerstand der Messplatine wurde zu $R_{\text{MP}}'' = 20 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ gewählt. Die Differenz zwischen der berechneten lokalen Stromdichte in der Messplatine und der vorgegebenen Stromdichte in der MEA ist in Abbildung 3.8 b) dargestellt.

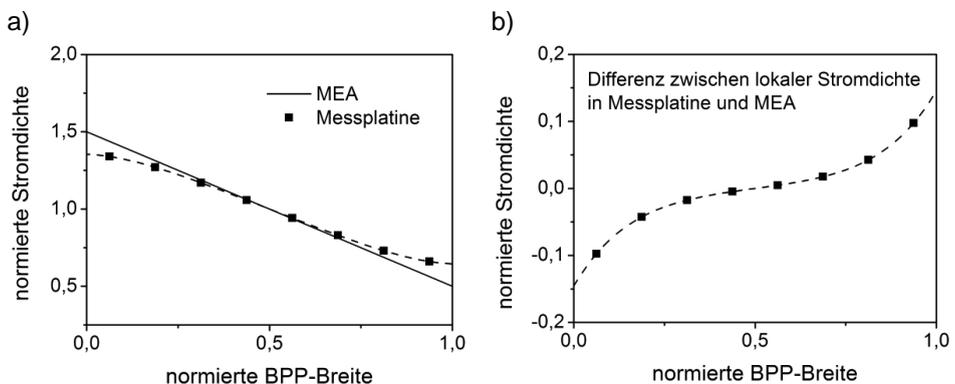


Abbildung 3.8: a) lokale Stromdichte in der MEA (vorgegeben) und in der Messplatine (berechnet für 8 Segmente, polynomischer fit 5. Ordnung, $b_{\text{gesamt}} = 80 \text{ mm}$, $d_{\text{BPP}} = 3 \text{ mm}$, $R_{\text{MP}}'' = 20 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$), b) Differenz zwischen lokaler Stromdichte in Messplatine und MEA

Im gegebenen Beispiel liegt die lokale Abweichung der Stromdichte zwischen Messplatine und MEA bei maximal $\pm 15 \%$ der mittleren Stromdichte. Gleichzeitig wird deutlich, dass die Abweichung lokal unterschiedlich groß ist. An den Rändern der Platte ist die Abweichung am größten, in der Mitte der Platte vernachlässigbar gering. Der Grund für diese Ungleichheit ist, dass der sich aufgrund der Potentialunterschiede in der Bipolarplatte aufbauende Querstrom im Wesentlichen von den Segmenten am Rand der Platte gespeist wird.

Um ein Verständnis für die Auswirkungen der verschiedenen Modellparameter auf die Abweichung der Stromdichteverteilung in der Messplatine von der Stromdichteverteilung in der MEA zu erhalten, wurde eine Parametervariation durchgeführt.

Dabei wurden die Breite der Bipolarplatte b_{BPP} und der flächenspezifische Platinenwiderstand R_{MP}'' variiert. Als Ergebnis wird in Abbildung 3.9 die Differenz zwischen der lokalen Stromdichte in der Messplatine und der MEA normiert auf die vorgegebene Durchschnittstromdichte in Abhängigkeit von der normierten BPP-Breite dargestellt.

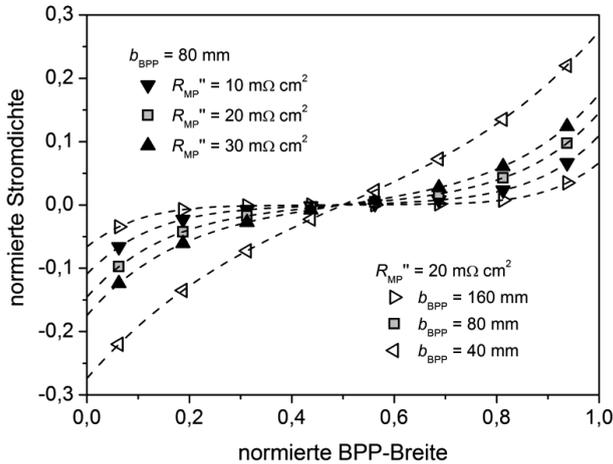


Abbildung 3.9: Differenz zwischen der lokalen Stromdichte in der Messplatine und der MEA bei Variation der BPP-Breite b_{BPP} und des spezifischen Widerstands der Messplatine R_{MP}'' (8 Segmente, $d_{BPP} = 3$ mm)

Ausgehend von dem in Abbildung 3.8 gezeigten Fall bei einer BPP-Breite von $b_{BPP} = 80$ mm und einem Messplatinenwiderstand von $R_{MP}'' = 20$ m Ω cm 2 wurde die Plattenbreite auf $b_{BPP} = 40$ mm halbiert und auf $b_{BPP} = 160$ mm verdoppelt und der Platinenwiderstand auf $R_{MP}'' = 10$ m Ω cm 2 reduziert und auf $R_{MP}'' = 30$ m Ω cm 2 erhöht. Der Vergleich der Differenzkurven in den verschiedenen Fällen macht deutlich, dass die Abhängigkeit der Abweichung von der normierten BPP-Breite qualitativ ähnlich ist, jedoch die Intensität der Abweichung variiert. Der Querstrom innerhalb der Bipolarplatte ist von dem Verhältnis der verschiedenen Widerstände zueinander abhängig. Die Erhöhung der BPP-Breite b_{BPP} (vergleiche Abbildung 3.7) vergrößert den Widerstand in der Plattenebene ($R_{BPP,q}$) indem der Weg zwischen zwei Segmenten länger wird. Die Reduktion des Widerstands der Messplatine führt gleichzeitig zu einer verbesserten Leitfähigkeit senkrecht zur Plattenebene. Beides resultiert in einem geringeren Querstrom und damit einer geringeren Differenz zwischen Stromdichteverteilung in Messplatine und MEA. Der Widerstand der Messplatine ist durch das Messsystem vorgegeben. Das Verhältnis der Widerstände parallel und senkrecht zur Plattenebene in der Bipolarplatte lässt sich neben der Materialwahl über die Geometrie einstellen. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass eine Geometrievariation auch das Potentialgefälle in der Bipolar-

platte verändert. Im Extremfall kann dies dazu führen, dass die Annahme einer Äquipotentialfläche nicht aufrechterhalten werden kann. Im Stackbetrieb konnten aber nur Potentialdifferenzen von maximal 3 mV innerhalb der Bipolarplatten gemessen werden. Die Annahme einer Äquipotentialfläche ist somit gerechtfertigt.

Neben den Modellparametern beeinflusst das vorgegebene normierte Stromdichteprofil die lokale Abweichung zwischen der Stromdichte in MEA und Messplatte. Die absolute Höhe der mittleren Stromdichte hat dabei keinen Einfluss auf das Verhältnis der auf die mittlere Stromdichte normierten Stromdichteprofile in Messplatte und MEA. In Abbildung 3.10 werden die in Abbildung 3.8 dargestellten Daten um die Ergebnisse bei Vorgabe eines weiteren linearen Stromdichteprofiles mit halbiertes Steigung und eines exponentiellen Stromdichteprofiles mit Basis 0,1 erweitert.

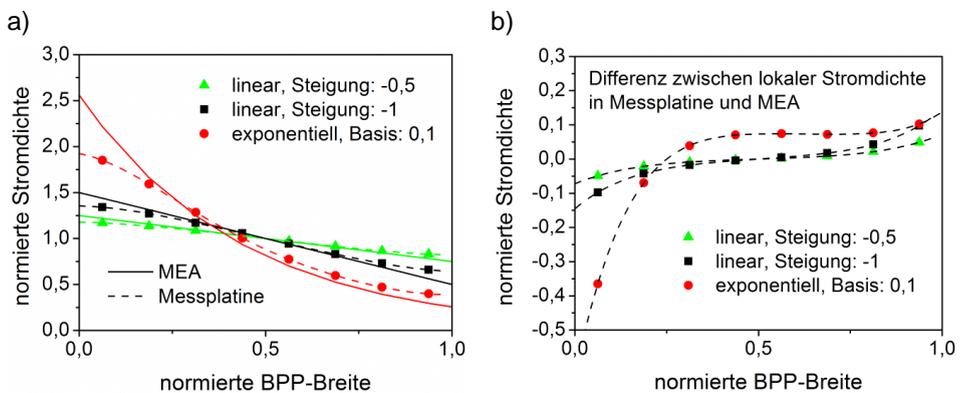


Abbildung 3.10: Variation der Stromdichteverteilung: a) lokale Stromdichte in der MEA (vorgegeben) und in der Messplatte (berechnet für 8 Segmente, polynomischer fit 5. Ordnung, $b_{BPP} = 80$ mm, $d_{BPP} = 3$ mm, $R_{MP}'' = 20$ m Ω cm 2), b) Differenz zwischen lokaler Stromdichte in Messplatte und MEA

Es zeigt sich eine Abhängigkeit des relativen Fehlers vom gewählten Stromdichteprofil. Bei Variation der Steigung des linearen Profils ändert sich der qualitative Verlauf der Differenz nicht. Nur der Betrag nimmt ab. Bei Vorgabe eines exponentiellen Profils ergibt sich jedoch eine anders verlaufende Abweichung zwischen dem Stromdichteprofil in der MEA und der Messplatte. Vor allem zeigt sich, dass die Abweichung an der Stelle hoher Stromdichte sehr groß sein kann. Die Messung exponentieller Stromdichteprofile ist aufgrund eines erhöhten Querstroms lokal ungenauer als bei linearen Profilen. Ein exponentielles Profil der Stromdichteverteilung in der MEA ist deshalb durch die Messung schwer zu identifizieren. In Abbildung 3.10 werden jedoch einige Indizien deutlich, die auf einen exponentiellen Verlauf der Stromdichteverteilung in der MEA deuten. Im Bereich geringer Steigung weist auch die Stromdichteverteilung in der Messplatte ein exponentiel-

les Profil auf. Außerdem wird in diesem Fall deutlich vor der Mitte der Bipolarplatte die mittlere Stromdichte unterschritten.

Im Gegensatz zum Einbau in einer Einzelzelle, wo die Messplatte an den Stromsampler angrenzt, folgt im Stack auf die Messplatte eine weitere Bipolarplatte und dann die MEA der nächsten Zelle. Strenggenommen sind die beiden als Bipolarplatten bezeichneten an die Messplatte angrenzenden Graphitkompositplatten nur Bipolarplattenelemente. Im Stackaufbau stellt erst die Baugruppe bestehend aus den beiden Graphitkompositplatten mit der in der Mitte eingeschlossenen Messplatte eine der Bipolarplatten dar. Zur Vereinfachung werden aber auch im Folgenden die Graphitkompositplatten als Bipolarplatten bezeichnet. Ein Ausschnitt aus einem derart angepassten Widerstandsnetzwerk ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Dabei werden beide Bipolarplatten auf dieselbe Art und Weise durch Widerstände beschrieben.

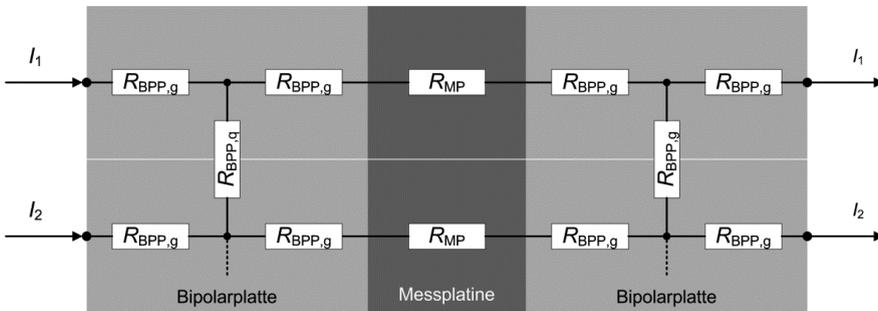


Abbildung 3.11: Widerstandsnetzwerk Stack

Unter der Voraussetzung, dass in beiden MEAs die gleiche Stromdichteverteilung vorliegt, ist der systematische Messfehler in dieser Konfiguration geringer als in der Einzelzelle. Die Veränderung der Verschaltung hat den gleichen Effekt auf die berechnete Stromdichteverteilung in der Messplatte wie eine Halbierung des Platinenwiderstands. Im Stackbetrieb wurde die Spannung zwischen den beiden an die Messplatte angrenzenden Bipolarplattenelementen gemessen und auf diese Weise ein flächenbezogener spezifischer Widerstand der Messplatte von $R_{MP}'' = 10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ bestimmt. Unter Verwendung dieses Platinenwiderstands ergeben sich die in Abbildung 3.12 gezeigten Differenzen zwischen der lokalen Stromdichte in Messplatte und MEA. Geometrie und spezifische Widerstände in den Bipolarplattenelementen sowie die vorgegebenen Stromdichteprofile in der MEA entsprechen denen in Abbildung 3.10 präsentierten Ergebnissen.

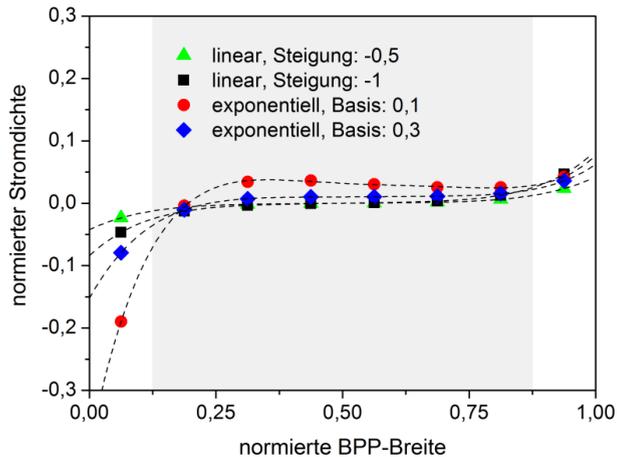


Abbildung 3.12: Differenz zwischen lokaler Stromdichte in Messplatine und MEA im Stack bei verschiedenen vorgegebenen Stromdichteprofilen ($d_{BPP} = 3 \text{ mm}$, $b_{BPP} = 80 \text{ mm}$, $R_{MP}'' = 10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$)

Die in Abbildung 3.12 gezeigten Differenzwerte zwischen den Stromdichteprofilen in der Messplatine und denen in der MEA sind aufgrund des geringeren Platinenwiderstands und des Einbaus der Platine zwischen zwei MEAs geringer als die in Abbildung 3.10 b) gezeigten. Zusätzlich wurde die Differenz für ein mit Basis 0,3 flacher verlaufendes exponentielles Stromdichteverteilungsprofil ergänzt. Für die verschiedenen vorgegebenen Stromdichteprofile ergeben sich lokal unterschiedlich hohe Differenzen zum ermittelten Stromdichteprofil in der Messplatine. Die maximale Abweichung wurde immer am Rand der Platine erreicht. Diese ist in Tabelle 3.3 aufgetragen. Dabei wurde zunächst die gesamte Breite der Bipolarplatte betrachtet. Da die Differenz aber vor allem zum Rand der Platte stark zunimmt, wurde darüber hinaus auch der maximale Fehler im mittleren Bereich der Bipolarplatte, der auf 75 % der Gesamtbreite festgelegt wurde und in Abbildung 3.12 grau hinterlegt ist, ermittelt.

Tabelle 3.3: maximale Differenz (bezogen auf die mittlere Stromdichte) zwischen lokaler Stromdichte in Messplatine und MEA im Stack bei verschiedenen vorgegebenen Stromdichteprofilen ($d_{BPP} = 3 \text{ mm}$, $b_{BPP} = 80 \text{ mm}$, $R_{MP}'' = 10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$)

vorgegebenes Stromdichteprofil in der MEA	max. Differenz über 100 % der BPP-Breite	max. Differenz über 75 % der BPP-Breite
linear, Steigung: -0,5	5 %	2 %
linear, Steigung: -1	9 %	3 %
exponentiell, Basis: 0,1	40 %	8 %
exponentiell, Basis: 0,3	15 %	4 %

Es wird deutlich, dass insbesondere bei der Vorgabe exponentieller Stromdichteverläufe mit hohen Stromdichtegradienten große Differenzen zwischen MEA und Messplatine auftreten. Die große Abweichung ist allerdings auf den Randbereich der Bipolarplatte beschränkt. Wird die betrachtete Fläche beispielsweise um 25 % eingeschränkt, reduziert sich die maximale Differenz bereits auf zum Teil deutlich unter 10 %.

Die vorangegangene Analyse hat gezeigt, dass aufgrund von Querleitfähigkeit in der Bipolarplatte eine systematische Abweichung zwischen der Stromdichteverteilung in der Messplatine und der MEA besteht. Unter der Voraussetzung monoton fallender lokaler Stromdichte über der Bipolarplatten-Breite nimmt diese Abweichung zum Rand der Bipolarplatte zu. Darüber hinaus wurde eine Zunahme der Abweichung mit steigendem Stromdichtegradienten beobachtet. Eine Verringerung des Querstroms kann durch Erhöhen des Verhältnisses von Breite zu Dicke der Bipolarplatte erreicht werden sowie durch einen möglichst kleinen spezifischen Widerstand der Messplatine. Darüber hinaus zeigt sich, dass der Einbau der Messplatine zwischen zwei MEAs mit gleichem Stromdichteprofil eine geringere Differenz zwischen dem Stromdichteprofil in der MEA und der Messplatine zur Folge hat. Diese Abweichung liegt im Falle linearer Stromdichteverteilung mit Steigung zwischen -1 und 0 und exponentieller Stromdichteverteilung mit Basis zwischen 0,3 und 1 bei Betrachtung der mittleren 75 % der BPP-Breite bei unter 5 % der angelegten mittleren Stromdichte¹.

¹ berechnet für eine Graphitplattendicke von $d_{BPP} = 3$ mm, eine Länge des Graphitflowfields zwischen Ein- und Ausgang von $l_{BPP} = 80$ mm und einen spezifischen Widerstand der Messplatine von $r_p = 10$ m Ω cm

4 Der Einfluss der Reformatkomponenten auf die Leistung

Im Folgenden werden die verschiedenen Bestandteile des Dieselreformats bezüglich ihres Einflusses auf die Zelleistung analysiert. Dafür wurden Versuche mit Einzelzellen (Abbildung 3.2) durchgeführt. Wesentliche Bestandteile des Dieselreformats sind neben H_2 die Gase N_2 , CO_2 , CO und Wasserdampf. Schließlich enthält das Reformat geringe Mengen CH_4 und Ar , deren Anteile jeweils unter 1 Vol.-% liegen (vergleiche Anhang, Abschnitt 9.1.1). Die Analyse stützt sich dabei im Wesentlichen auf einen relativen Vergleich der Leistung mit Referenz auf den Betrieb mit H_2 /Luft, da die absolute Höhe der Zellspannung stark von der verwendeten MEA abhängt. Die Basis dafür stellen die experimentell ermittelten Daten dar, die unter Berücksichtigung bereits publizierter Untersuchungen des Einflusses verschiedener Reformatkomponenten auf die Leistung von HT-PEFCs [42, 44-53] ausgewertet werden.

Während der experimentellen Untersuchung des Einflusses der verschiedenen Gaskomponenten auf die Zelleistung unter verschiedenen Betriebsbedingungen wurde die Einzelzelle anodenseitig mit verschiedenen vorgemischten Gasen versorgt. Die Kathode wurde von Luft durchströmt. Die getesteten Gase waren Zweistoff-Gemische bestehend aus Wasserstoff und der jeweils zu untersuchenden Reformatkomponente in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen. Zu Beginn der Versuchsreihe wurden die Zellen über einen Zeitraum von 72 h bei H_2 /Luft, $T = 160\text{ °C}$, $j = 0,2\text{ A cm}^{-2}$ und $\lambda_{A/K} = 2/2$ eingefahren. Anschließend wurden die verschiedenen Betriebspunkte angefahren. Nachdem die Zelle an den gewählten Betriebspunkten einen stationären Zustand erreicht hatte, wurden Polarisationskurven aufgenommen. Die im Folgenden gezeigten experimentell ermittelten Werte wurden dabei immer durch Mittelung der Daten aus Hin- und Rückweg der Polarisationskurve bestimmt (vergleiche Abschnitt 3.3.1). Die Beschreibung des Versuchsaufbaus findet sich in Abschnitt 3.1.2.

4.1 Kohlenmonoxid (CO)

Als Katalysatorgift besitzt CO großen Einfluss auf die Leistung von HT-PEFCs. In der Literatur wurde die CO -Vergiftung in der HT-PEFC bereits intensiv untersucht [44-49]. Das CO adsorbiert an der Oberfläche des Pt-Katalysators wodurch die elektrochemisch aktive Fläche auf der Anode verringert wird und weniger freie Reaktionszentren für die H_2 -Oxidation zur Verfügung stehen [117]. Es wurde gezeigt, dass die Oberflächenbedeckung des Pt-Katalysators durch CO mit steigender Betriebstemperatur und sinkendem CO -Partialdruck in der Gasphase abnimmt [117, 118]. Die Abnahme der Bedeckung des Pt-Katalysators durch CO mit stei-

gender Temperatur wird darauf zurückgeführt, dass CO eine niedrigere Adsorptionsenthalpie als Wasserstoff aufweist und eine hohe negative Adsorptionsentropie besitzt [118].

In Abbildung 4.1 sind Polarisationskurven, die bei unterschiedlich hoher CO-Konzentration im Brenngas aufgenommen wurden, dargestellt. Das Brenngas besteht aus den beiden Komponenten H_2 und CO. Dabei wurde der CO-Anteil im Brenngas während des Experiments zwischen 1,0 Vol.-% und 2,5 Vol.-% variiert. Als Referenz dient eine Kurve, die mit H_2 als Brenngas aufgenommen wurde. Die Zelltemperatur wurde auf $T = 160\text{ °C}$ eingeregelt. Abbildung 4.1 zeigt, dass die Brennstoffzellenleistung mit steigender CO-Konzentration im Brenngas sinkt. Gleichzeitig wird deutlich, dass der Spannungsverlust gegenüber dem Betrieb mit H_2 mit steigender Stromdichte größer wird.

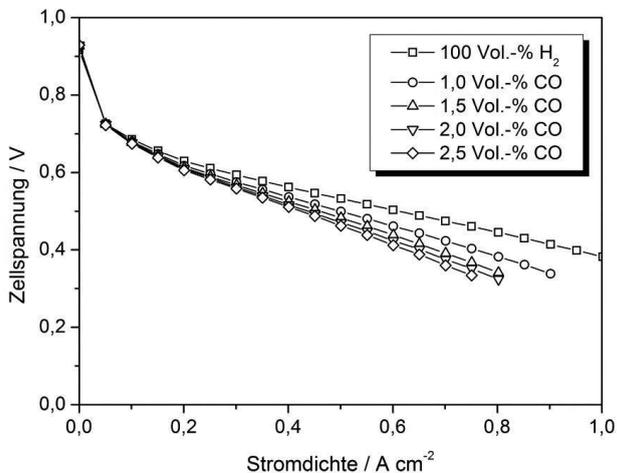


Abbildung 4.1: Polarisationskurven beim Einsatz verschiedener H_2/CO -Gasgemische ($T = 160\text{ °C}$, $\lambda_{A/K} = 2/2$)

Zur Quantifizierung des Einflusses der CO-Vergiftung auf die Zellspannung wurde an verschiedenen Betriebspunkten die Differenz zwischen der Spannung unter CO-Einfluss und der zugehörigen Spannung im Betrieb mit reinem H_2 berechnet. In Abbildung 4.2 a) ist der Zellspannungsverlust an drei verschiedene Betriebstemperaturen zwischen $T = 140\text{ °C}$ und $T = 180\text{ °C}$ für drei verschiedene Stromdichten zwischen $j = 0,2\text{ A cm}^{-2}$ und $j = 0,6\text{ A cm}^{-2}$ angegeben. In Abbildung 4.2 b) ist der Zellspannungsverlust für die vier verschiedenen CO-Konzentrationen zwischen 1,0 Vol.-% und 2,5 Vol.-% angegeben. Auch hier wurde gleichzeitig die Stromdichte variiert.

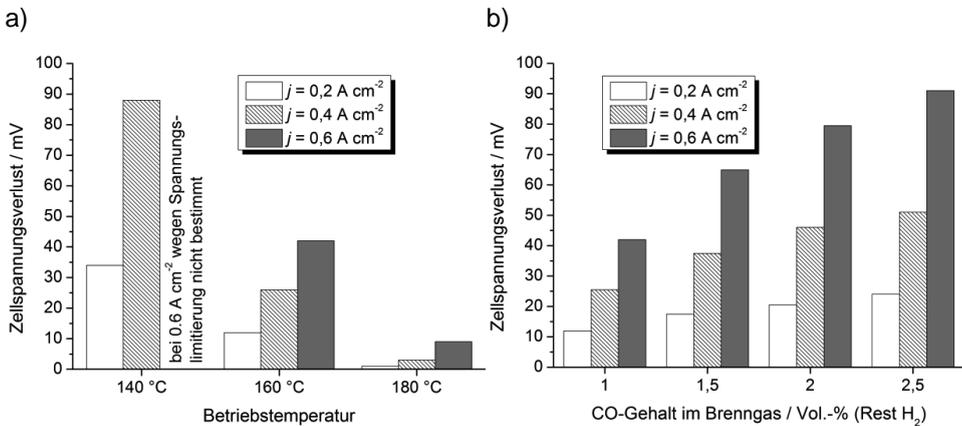


Abbildung 4.2: Zellspannungsverlust bei $\lambda_{A/K} = 2/2$: a) in Abhängigkeit von Temperatur und Stromdichte bei konstanter Brenngaszusammensetzung von 1 Vol.-% CO und 99 Vol.-% H_2 und b) in Abhängigkeit von CO-Konzentration im Brenngas und Stromdichte bei konstanter Betriebstemperatur von $T = 160 \text{ °C}$

In Abbildung 4.2 a) wird deutlich, dass die Temperaturabhängigkeit im betrachteten Betriebsbereich die dominante Einflussgröße ist. Während der Zellspannungsverlust bei $T = 180 \text{ °C}$ und $j = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$ nur knapp 10 mV beträgt, fiel die Zellspannung unter CO-Einfluss bei $T = 140 \text{ °C}$ bereits vor Erreichen von $j = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$ unter die im Experiment festgesetzte Mindestschwelle von 350 mV. Der Zellspannungsverlust konnte an diesem Betriebspunkt nicht mehr bestimmt werden. Das beobachtete Verhalten korrespondiert mit der in der Literatur beschriebenen Temperaturabhängigkeit der CO-Vergiftung des Pt-Katalysators.

Wie in Abbildung 4.1 wird in Abbildung 4.2 b) die Abhängigkeit des Zellspannungsverlustes von der Stromdichte deutlich. Im Bereich zwischen $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ und $j = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$ steigt der Zellspannungsverlust mit der Stromdichte annähernd linear an. Dabei steigt der Zellspannungsverlust bei Erhöhen der Stromdichte von $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ auf $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$ um mehr als den Faktor 2. Bei Stromdichten über $j = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$ wächst der Zellspannungsverlust schneller (nicht dargestellt). Die Zellspannungsverluste, die bei $T = 180 \text{ °C}$ Betriebstemperatur für die drei Stromdichten zwischen $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ und $j = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$ gemessen wurden, weisen nicht den sonst beobachteten linearen Zusammenhang auf. Aufgrund der niedrigen Werte ($< 10 \text{ mV}$) fällt hier jedoch auch die Messgenauigkeit (vergl. Abschnitt 3.4) stärker ins Gewicht. Der geringe Zellspannungsverlust bei niedriger Stromdichte wird darauf zurückgeführt, dass trotz hoher Platinbedeckung durch CO ausreichend viele Katalysatorplätze für die Wasserstoffoxidation zur Verfügung stehen

[45]. Mit steigender Stromdichte gewinnt die Verknappung freier Katalysatorplätze jedoch an Bedeutung. Die Folge ist ein steigender Zellspannungsverlust.

Schließlich wird in den Experimenten ein mit dem CO-Gehalt im Brenngas steigender Zellspannungsverlust gezeigt. Dies deckt sich mit den oben genannten Aussagen aus der Literatur, nach denen der CO-Bedeckungsgrad des Pt-Katalysators mit der CO-Konzentration in der Gasphase ansteigt. Die Folge ist eine Verringerung der Zellspannung. Der Anstieg des Zellspannungsverlusts mit steigender CO-Konzentration im Brenngas verläuft nicht linear, sondern schwächt sich bei höheren CO-Konzentrationen ab. Bei $T = 160\text{ °C}$ und $j = 0,4\text{ A cm}^{-2}$ erhöht sich der Zellspannungsverlust mit der Erhöhung der CO-Konzentration von 1,0 auf 1,5 Vol.-% um 12 mV. Bei Erhöhung der CO-Konzentration von 2,0 Vol.-% auf 2,5 Vol.-% steigt der Verlust jedoch nur noch um 5 mV.

In Abbildung 4.3 werden die experimentell im Betrieb mit 2 Vol.-% CO (Rest H_2) bei $T = 160\text{ °C}$ für $j = 0,2\text{ A cm}^{-2}$ und $j = 0,4\text{ A cm}^{-2}$ ermittelten Zellspannungsverluste den Daten aus zwei publizierten Untersuchungen gegenübergestellt [44, 48]. Es wurden Daten ausgewählt, die unter ähnlichen Bedingungen und vor allem unter Verwendung des gleichen kommerziell erhältlichen MEA-Typs gemessen wurden. Der Messfehler wurde mit der Monte-Carlo-Methode bestimmt (vergleiche Abschnitt 3.4.1).

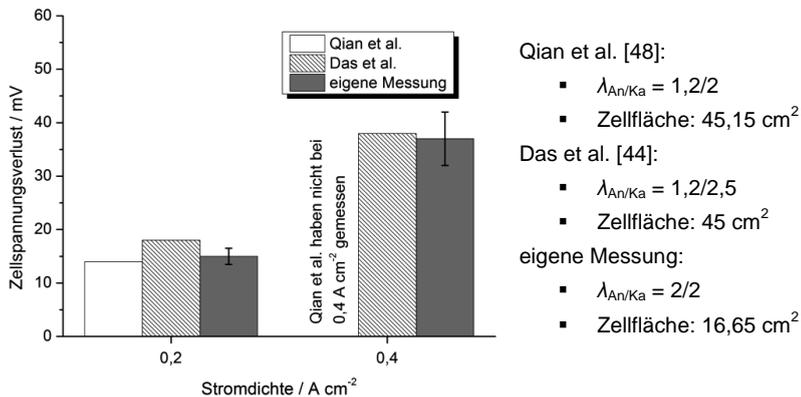


Abbildung 4.3: Vergleich Literaturdaten mit eigenen Messdaten hinsichtlich des Zellspannungsverlusts beim Betrieb von Einzelzellen mit 2 Vol.-% CO (Rest H_2) anstelle von 100 Vol.-% H_2 (Luft auf der Kathode, $T = 160\text{ °C}$)

Die in der Literatur dargestellten Daten decken allerdings nur Teilbereiche des Betriebsspektrums ab, wodurch die Auswahl geeigneter Vergleichsdaten weiter eingeschränkt wird. So präsentieren Qian et al. [48] Zellspannungsverluste ausschließlich bei einer konstanten Stromdichte von $j = 0,2\text{ A cm}^{-2}$. Darüber hinaus wurden die in Abbildung 4.3 präsentierten Literaturdaten unter einer von der im

Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messung abweichenden Stöchiometrie und im Betrieb größerer Zellen ermittelt. Im Gegensatz zur in dieser Untersuchung gewählten Stöchiometrie von $\lambda_{\text{An/Ka}} = 2/2$ betrieben Qian et al. ihre Zelle bei $\lambda_{\text{An/Ka}} = 1,2/2$ und Das et al. bei $\lambda_{\text{An/Ka}} = 1,2/2,5$. Die Zellfläche war in beiden Fällen mit etwa 45 cm^2 deutlich größer als die der für die eigenen Messungen eingesetzten Zelle mit $16,65 \text{ cm}^2$ aktiver Fläche. Trotzdem zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten Daten und den Daten aus der Literatur: Der bei $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ gemessene Zellspannungsverlust liegt nur 1 mV über dem von Qian et al. und 3 mV unter dem von Das et al. gemessenen Wert. Bei $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$ beträgt die Differenz zwischen dem Wert von Das et al. und der eigenen Messung nur 1 mV .

Der Einfluss der untersuchten Betriebsparameter auf den Zellspannungsverlust durch CO-Präsenz im Brenngas stellt sich in der Zusammenfassung wie folgt dar:

- Im betrachteten Betriebsfenster ist die Temperatur die wichtigste Einflussgröße. Ihre Dominanz wird am Beispiel der Temperaturabsenkung von $T = 180^\circ\text{C}$ auf $T = 140^\circ\text{C}$ (1 Vol.-% CO , $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$) deutlich, in deren Folge der Zellspannungsverlust um den Faktor 30 steigt.
- Der Zellspannungsverlust ist lastabhängig: Bei Erhöhen der Stromdichte von $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ auf $j = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$ ($T = 160^\circ\text{C}$) wird der Zellspannungsverlust mehr als verdreifacht.
- Die Höhe des Zellspannungsverlusts ist konzentrationsabhängig. Unabhängig von der gewählten Stromdichte verdoppelt sich der Zellspannungsverlust bei Erhöhen der CO-Konzentration von $1,0 \text{ Vol.-%}$ auf $2,5 \text{ Vol.-%}$ ($T = 160^\circ\text{C}$) nahezu.

4.2 Stickstoff (N_2) und Kohlendioxid (CO_2)

Neben H_2 haben N_2 und CO_2 die größten Anteile am Dieselreformat. In Abbildung 4.4 wird der Zellspannungsverlust aufgrund des Betriebs mit verschiedenen H_2/N_2 -Gasgemischen anstelle von reinem H_2 bei drei verschiedenen Stromdichten zwischen $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ und $j = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$ dargestellt. Der H_2 -Anteil wurde dabei von 50 Vol.-% über 25 Vol.-% auf 5 Vol.-% gesenkt. Im Falle des Gemischs mit einem N_2 -Anteil von 95 Vol.-% konnte für $j = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$ kein Wert ermittelt werden, da der in den Teststand eingebaute Durchflussregler nicht für den dafür erforderlichen Volumenstrom ausgelegt war.

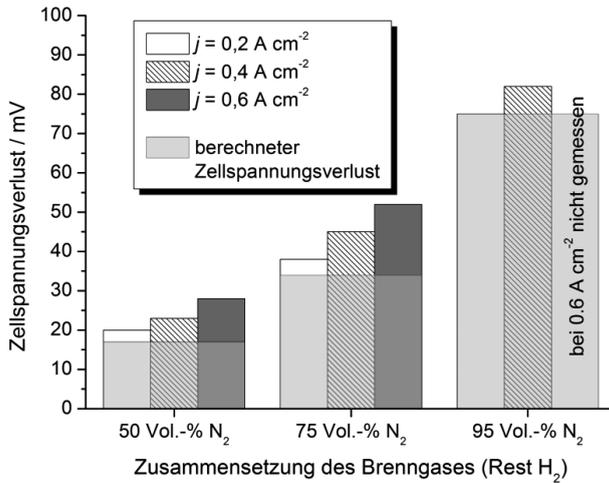


Abbildung 4.4: Zellspannungsverlust in Abhängigkeit von der Brenngaszusammensetzung mit 100 Vol.-% H₂ als Referenz ($T = 160\text{ °C}$, $\lambda_{N/K} = 2/2$)

Der experimentell ermittelte Zellspannungsverlust weist eine deutliche Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung und nur eine geringe Abhängigkeit von der Stromdichte auf. Durch Anheben des N₂-Anteils im Brenngas von 50 Vol.-% auf 75 Vol.-% wird der Zellspannungsverlust nahezu verdoppelt. Die Abhängigkeit des Zellspannungsverlusts von der Stromdichte zwischen $j = 0,2\text{ A cm}^{-2}$ und $j = 0,6\text{ A cm}^{-2}$ ist wie unter CO-Einfluss näherungsweise linear. Jedoch ist die Steigung geringer. Der Anstieg des Zellspannungsverlustes bei Erhöhen der Stromdichte von $j = 0,2\text{ A cm}^{-2}$ auf $j = 0,4\text{ A cm}^{-2}$ liegt unter N₂-Einfluss unter 20 % wohingegen sich der Zellspannungsverlust unter CO-Einfluss in diesem Falle mehr als verdoppelt (siehe Abschnitt 4.1).

Neben den experimentell ermittelten Zellspannungsverlusten sind in Abbildung 4.4 auch die für die jeweilige H₂-Konzentration am Eingang berechneten Zellspannungsverluste aufgeführt. Über einen Tafelansatz (Gl. 4.1) wird die Abhängigkeit der Stromdichte j von der Aktivierungsüberspannung η und der Reaktandenkonzentration c_i beschrieben [119].

$$j(c_i, \eta) = \left(\frac{c_i}{c_{ref}} \right)^\gamma j_0 \exp\left(\frac{\eta}{b} \right) \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Weitere Parameter der Gleichung sind eine Referenz-Reaktandenkonzentration c_{ref} , die Tafelsteigung b und die Austauschstromdichte j_0 . Der Exponent γ ist die empirisch zu ermittelnde Reaktionsordnung. Die Tafelsteigung ist gemäß Gleichung 4.2 definiert. Sie ist von der Temperatur, der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen n , der allgemeinen Gaskonstante R , der Faraday-Konstante F und dem Symmetrie-Faktor der Reaktion α abhängig.

$$b = \frac{RT}{\alpha n F} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Wird Gleichung 4.1 nach η umgestellt, ergibt sich Gleichung 4.3.

$$\eta = b \ln \left(\frac{j}{j_0} \left(\frac{c_{\text{ref}}}{c_i} \right)^\gamma \right) \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Der Zellspannungsverlust bei konstanter Stromdichte, der mit dem Wechsel von 100 Vol.-% H_2 zu einem N_2/H_2 -Gemisch einhergeht, ergibt sich so als die Differenz $\Delta\eta$ zwischen der Anoden-Aktivierungsüberspannung bei einer H_2 -Konzentration c_{H_2} im H_2/N_2 -Gemisch und der Überspannung im Betrieb mit reinem H_2 ($c_{\text{H}_2} = 1$) (Gl. 4.4). Dabei wird vorausgesetzt, dass die Parameter j_0 , b , γ und c_{ref} in beiden Fällen gleich sind. Der resultierende Zellspannungsverlust ist proportional zum Logarithmus von c_{H_2} und unabhängig von der Höhe der Stromdichte.

$$\Delta\eta = \eta(c_{\text{H}_2}) - \eta(c_{\text{H}_2} = 1) = -\gamma b \ln(c_{\text{H}_2}) \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Für die Berechnung der in den Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5 angegeben Zellspannungsverluste wurden $\alpha = 0,75$ und $\gamma = 1$ gesetzt (Analog zu [120]).

Versuch und Berechnung stimmen insofern überein, dass der experimentell ermittelte Zellspannungsverlust näherungsweise dem nach Gleichung 4.4 berechneten Zellspannungsverlust folgt. Die Höhe der Abweichung des experimentell ermittelten Zellspannungsverlusts vom berechneten Zellspannungsverlust hängt von der Wahl der Parameter α und γ ab. Darüber hinaus wird bei der Berechnung aber auch die Abreicherung des Brennstoffs in den Kanälen bei der Berechnung des Zellspannungsverlusts nicht berücksichtigt. Die Berechnung basiert stattdessen ausschließlich auf der H_2 -Eingangskonzentration. Im Laufe des Kanals wird jedoch Brennstoff verbraucht, so dass am Ausgang in Abhängigkeit von der gewählten Stöchiometrie eine geringere H_2 -Konzentration vorliegt als am Eingang. Die daraus resultierenden Folgen für die lokale Leistungscharakteristik werden in Kapitel 5 untersucht.

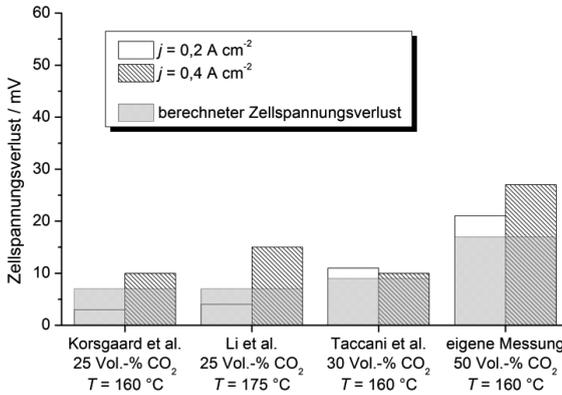
Experimentelle und berechnete Werte unterscheiden sich allerdings auch darin, dass die experimentellen Werte stromdichteabhängig sind, die berechneten jedoch nicht. Der Grund für die Stromdichteunabhängigkeit der berechneten Werte ist, dass bei der Berechnung ausschließlich die Aktivierungsüberspannung in Form der Tafelgleichung berücksichtigt wurde. Die Stromdichteabhängigkeit könnte sowohl auf eine Veränderung der Ohm'schen Überspannung als auch eine Veränderung der Konzentrationsüberspannung zurückzuführen sein. Zwei Mechanismen sind in diesem Zusammenhang denkbar. Auf der einen Seite kann eine Verschlechterung der Massentransporteigenschaften von H_2 vom Kanal durch die Dif-

fusionsschichten zur Reaktionsschicht aufgrund der Präsenz von N_2 im Brenngas zu höherer Konzentrationsüberspannung führen. Auf der anderen Seite folgt aus einer Verringerung der H_2 -Konzentration im Brenngas bei gleichbleibender Anodenstöchiometrie ein höherer Gasvolumenstrom. Durch den höheren Gasvolumenstrom verringert sich der mittlere Wasserdampfpartialdruck im Kanalverlauf und führt damit zu einer Verschiebung des Phosphorsäuregleichgewichts und einer daraus resultierenden geringeren protonischen Leitfähigkeit im Elektrolyten [9]. Konsequenz ist ein vergrößerter Ohm'scher Widerstand der Zelle.

Neben dem Einfluss der Präsenz von N_2 im Brenngas wurden auch Experimente mit CO_2 im Brenngas durchgeführt. In Studien an LT-PEFCs wurde für CO_2 eine Beeinflussung der Zelleistung über den reinen Verdünnungseffekt hinaus gezeigt [121, 122]. In einer Wassergas-Shift-Reaktion wird dabei CO_2 und H_2 am Pt-Katalysator der Brennstoffzelle in H_2O und CO umgewandelt [122]. Das gebildete CO blockiert dann aktive Katalysatorplätze. Eine signifikante Verschlechterung der Massentransporteigenschaften bei Ersetzen von N_2 durch CO_2 ist nicht zu erwarten. Der binäre Diffusionskoeffizient von H_2 in CO_2 liegt unabhängig von der Temperatur nur etwa 17 % unter dem von H_2 in N_2 (berechnet mit Gleichung und Stoffdaten aus [7, 123]).

Um den Einfluss von CO_2 und N_2 auf die Zelleistung von HT-PEFCs zu vergleichen, wurde in einer zweiten Versuchsreihe eine Einzelzelle sowohl mit einem H_2/N_2 - als auch einem H_2/CO_2 -Gasgemisch betrieben. Der Wasserstoffanteil betrug in beiden Fällen 50 Vol.-%. Der gemessene Zellspannungsverlust bei verschiedenen Stromdichten war in beiden Fällen annähernd gleich hoch. Die Abweichung lag im betrachteten Bereich zwischen $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ und $j = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$ bei höchstens 1 mV beziehungsweise unter 5 % und kann damit vernachlässigt werden. In Bezug auf den Betrieb mit Reformat führt Kohlendioxid im Brenngas der HT-PEFC demnach genau wie Stickstoff ausschließlich zu einer Verdünnung des Brenngases. Messungen von Li et al. [45] bei einer Betriebstemperatur von $T = 175 \text{ °C}$ zeigen ebenfalls die Austauschbarkeit von N_2 und CO_2 in Hinblick auf ihren Einfluss auf die Zelleistung.

In der Literatur gibt es keine Messdaten an HT-PEFCs mit H_2/N_2 - oder H_2/CO_2 -Gasgemischen mit einem H_2 -Anteil von 50 Vol.-% und weniger. Darüber hinaus variieren die verwendeten MEAs, die Art der Gasversorgung (konstanter Volumenstrom, konstante Stöchiometrie, Höhe des Volumenstroms) und die Betriebstemperatur. Ein direkter Vergleich der Messdaten mit Daten aus der Literatur ist deshalb nicht möglich. In Abbildung 4.5 werden jedoch unter Angabe der verschiedenen Betriebsbedingungen einige Literaturdaten im Betrieb mit H_2/CO_2 -Gemischen mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen verglichen. Bei Korsgaard et al. [50] und Li et al. [45] liegt der CO_2 -Anteil im Brenngas bei 25 Vol.-%, bei Taccani et al. [51] bei 30 Vol.-%. Als Referenz wird der wie oben beschrieben berechnete Zellspannungsverlust angegeben.



Korsgaard et al. [50]:

- $\lambda_{A/K} = \text{hoch}^2/2,5$
- Zellfläche: $45,16 \text{ cm}^2$

Li et al. [45]:

- $f_{A/K} = 0,27 \text{ L min}^{-1}$
- Zellfläche: 10 cm^2

Taccani et al. [51]:

- $\lambda_A = 1,5, f_K = 2,5 \text{ L min}^{-1}$
- Zellfläche: 50 cm^2

eigene Messung:

- $\lambda_{A/Ka} = 2/2$
- Zellfläche: $16,65 \text{ cm}^2$

Abbildung 4.5: Vergleich ausgewählter Daten für den Betrieb von Einzelzellen mit CO₂-haltigem Brenngas (Rest H₂) und Luft

Die in der Literatur angegebenen Zellspannungsverluste liegen größtenteils in der Nähe des berechneten Zellspannungsverlusts. Auffällig ist, dass insbesondere die Messungen von Korsgaard et al. [50] und Li et al. [45] sehr stark stromdichteabhängig sind. Im Gegensatz dazu zeigen die Messungen von Taccani et al. [51] ähnlich wie die eigenen Messungen nur eine geringe Abhängigkeit der Zellspannungsverluste von der Stromdichte.

In der Zusammenfassung sind die folgenden Erkenntnisse bezüglich des Einflusses von Stickstoff und Kohlendioxid auf die Leistungscharakteristik von HT-PEFCs von Relevanz:

- Ein Unterschied zwischen Stickstoff und Kohlendioxid hinsichtlich ihres Einflusses auf die Leistungscharakteristik der HT-PEFC im untersuchten Betriebskennfeld ist nicht nachweisbar.
- Der Zellspannungsverlust ist von der Zusammensetzung des Brenngases abhängig. Er weist analog zum berechneten Zellspannungsverlust eine Abhängigkeit vom Logarithmus des H₂-Partialdrucks auf. Bei Absenkung der H₂-Konzentration von 50 auf 25 Vol.-% verdoppelt sich der Zellspannungsverlust.
- Der Zellspannungsverlust ist lastabhängig. Jedoch ist die Lastabhängigkeit des Zellspannungsverlusts unter N₂- oder CO₂-Einfluss im Vergleich zur Lastabhängigkeit unter CO-Einfluss gering.

² Die Angabe der Anodenstöchiometrie beschränkt sich auf die Aussage: "All synthesis gas tests were performed at high stoichiometric ratios on the anode [...]."

4.3 Methan (CH₄)

Im Zuge der Reformierung von Dieselkraftstoffen werden auch geringe Mengen CH₄ gebildet. Nach [124, 125] besteht die Möglichkeit der Adsorption von CH₄ auf der Platinoberfläche. Deshalb wird CH₄ in einem von Sousa et al. [126] entwickelten HT-PEFC-Modell wie CO als Katalysatorgift behandelt. Um den Einfluss von CH₄ auf die Zelleistung zu untersuchen, wurde die Anodenseite der Testzelle mit H₂/CH₄-Gasgemischen mit CH₄-Anteilen von 0,5 Vol.-% und 1,0 Vol.-% versorgt. In Abbildung 4.6 sind Polarisationskurven dargestellt, die sowohl unter Verwendung von 100 Vol.-% H₂ als auch der beiden H₂/CH₄-Gasgemische bei zwei unterschiedlichen Betriebstemperaturen gemessen wurden.

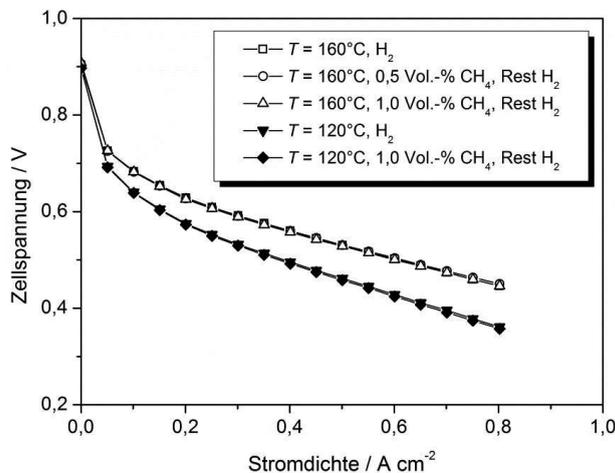


Abbildung 4.6: Einfluss von Methan auf die Zelleistung

Bei den getesteten Gasgemischen konnte sowohl bei $T = 120\text{ °C}$ als auch bei $T = 160\text{ °C}$ im Rahmen der Messtoleranz (vergleiche Abschnitt 3.4) kein Unterschied zum Betrieb mit 100 Vol.-% H₂ festgestellt werden. Die Untersuchung zeigt, dass CH₄ zumindest bis zu einem Anteil von 1 Vol.-% im Brenngas keinen Einfluss auf die Zelleistung der HT-PEFC hat. Im Dieselreformat liegt die CH₄-Konzentration deutlich unter 1 Vol.-% (vergleiche im Anhang Abschnitt 9.1.1).

4.4 Wasser (H₂O)

H₂O nimmt in Bezug auf seinen Einfluss auf die HT-PEFC-Leistung eine Sonderstellung ein. Auf der einen Seite wird durch H₂O wie auch durch N₂ und CO₂ das Brenngas verdünnt, was zu einer Absenkung des H₂-Partialdruck und somit zu

einer Minderung der Zelleistung führt [42, 52, 53]. Auf der anderen Seite steigt die Leitfähigkeit des Elektrolyten durch Erhöhen der relativen Feuchte [127] bei gleichzeitiger Verbesserung der Reaktionskinetik [38]. Darüber hinaus wird auch eine Verbesserung der Protonenleitfähigkeit in den Elektroden vermutet [128].

Bezüglich der Frage, inwiefern sich die Kombination aus beiden Effekten positiv oder negativ auf die Zelleistung auswirkt, sind die Angaben in der Literatur widersprüchlich. Lobato et al. [52] haben eine Verbesserung der Leistung mit steigender relativer Feuchte gemessen, wohingegen Jalani et al. [42] eine Verschlechterung der Leistung dokumentiert haben. Bei Galbiati et al. [53] wurde ebenfalls von einem Zellspannungsverlust in Höhe von bis zu 10 mV als Reaktion auf die Befuchtung des Anodengases bei einem Taupunkt von 50 °C berichtet. Dabei wurde gleichzeitig ein positiver Beitrag zur Zellspannung von bis zu 5 mV aufgrund der Verbesserung der ohm'schen Leitfähigkeit ermittelt.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Zellen und Stacks ausschließlich mit trockenen Reformatgemischen versorgt.

4.5 Fazit: Verdünnung und Vergiftung

Die vorangegangenen Untersuchungen zeigen, dass die Wirkung der verschiedenen Reformatbestandteile auf die Zelleistung im Wesentlichen auf zwei Effekten beruht: der Verdünnung des Brennstoffs H_2 mit daraus resultierendem niedrigerem H_2 -Partialdruck und der reversiblen Vergiftung des Katalysators durch CO. In Abbildung 4.7 werden diese beiden Effekte anhand von Polarisationskurven noch einmal gegenübergestellt.

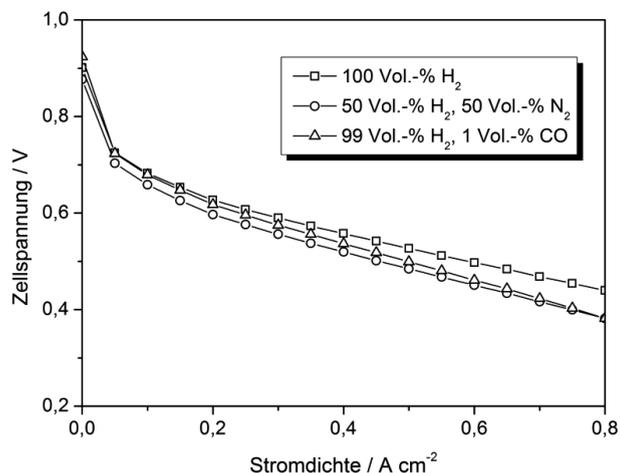


Abbildung 4.7: Gegenüberstellung von Verdünnung und Vergiftung ($T = 160$ °C, $\lambda_{AK} = 2/2$)

Es werden drei Kurven, eine im Betrieb mit 100 Vol.-% H_2 , eine im Betrieb mit einer Mischung aus H_2 und N_2 und eine im Betrieb mit 1 Vol.-% CO und 99 Vol.-% H_2 gegenübergestellt. Bei Vergleich der Kurven wird noch einmal deutlich, dass die Verdünnung nur geringfügig lastabhängig, die Vergiftung jedoch stark lastabhängig ist. Die Konsequenz ist, dass im niedrigen Lastbereich der Effekt der Verdünnung dominiert und erst im höheren Lastbereich der Effekt der Vergiftung an Einfluss gewinnt. Die genaue Lage der Stromdichte, ab der die Dominanz der Verdünnung der Dominanz der Vergiftung weicht, hängt von der Zusammensetzung des Brenngases ab.

In Abbildung 4.8 wird die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung im Betrieb mit den drei verschiedenen Gasen zwischen $T = 120\text{ °C}$ und $T = 180\text{ °C}$ dargestellt.

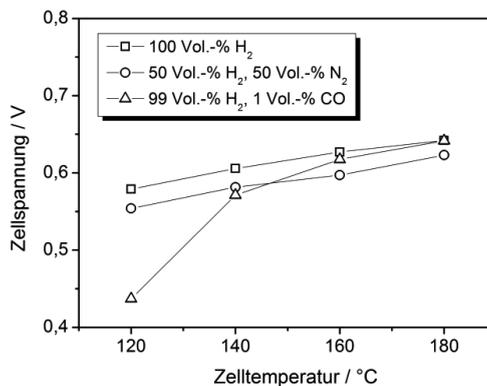


Abbildung 4.8: Temperaturabhängigkeit von Verdünnung und Vergiftung ($j = 0,2\text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 2/2$)

Die Zellspannungsdifferenz zwischen der Messung bei 100 Vol.-% H_2 und dem H_2/N_2 -Gemisch ist über der Temperatur annähernd konstant. Die Zellspannung unter CO -Einfluss hingegen fällt, wie auch bereits in Abschnitt 4.1 gezeigt, mit sinkender Temperatur stark ab.

Die in diesem Kapitel gesammelten Erkenntnisse sind die Basis für die nachfolgenden Untersuchungen. Dabei sind vor allem die folgenden Punkte relevant:

- Der Zellspannungsverlust durch CO -Vergiftung ist stark temperaturabhängig, aber auch stromdichte- und konzentrationsabhängig.
- N_2 und CO_2 wirken beide verdünnend. Der Zellspannungsverlust lässt sich näherungsweise mit einer modifizierten Tafelgleichung beschreiben und ist vor allem konzentrationsabhängig. Stromdichteabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit spielen eine untergeordnete Rolle.
- In Messungen mit einem synthetischen Reformat können CO_2 , CH_4 und Ar durch N_2 ersetzt werden.

5 Ortsaufgelöste Analyse des stationären Betriebsverhaltens

Das Betriebsverhalten von HT-PEFC-Stacks ist geprägt von lokalen Leistungsunterschieden. Dabei kann die Variabilität der lokalen Leistungscharakteristik durch angepasstes Stackdesign reduziert werden. So wird beispielsweise durch perfekte Gleichverteilung der Reaktionsgase auf die einzelnen Zellen eines Stacks bei gleichzeitiger homogener Temperaturverteilung eine homogene Zellspannungsverteilung über alle Zellen ermöglicht. In der Praxis stehen einer homogenen Zellspannungsverteilung jedoch Leistungsunterschiede zwischen den einzelnen verwendeten MEAs im Stack entgegen, deren Leistungscharakteristik sogar innerhalb einer Charge streut (vergleiche Abschnitt 9.2.1 im Anhang). Für den Fall, dass alle MEAs im Stack die gleiche Leistungscharakteristik aufweisen, ist eine homogene Zellspannungsverteilung im Stack jedoch theoretisch erreichbar.

Über der aktiven Fläche der einzelnen Zellen lassen sich in klassisch aufgebauten Stacks jedoch keine homogenen Betriebsbedingungen erreichen. Dies zeigt die nachfolgende Überlegung: Bei gestapelter Anordnung der Zellen in einem Brennstoffzellen-Stack müssen die Gase auf Anode und Kathode parallel zur aktiven Fläche geführt werden. Eine senkrechte Zuführung und damit gleichmäßige Versorgung der gesamten aktiven Fläche ist aufgrund des Vorhandenseins benachbarter Zellen nicht möglich. Da im Strömungsverlauf der Gase über der aktiven Zellfläche H_2 und O_2 verbraucht werden und H_2O produziert wird, verändert sich die lokale Zusammensetzung der Gase beim Durchströmen der Zellen. In einem Brennstoffzellen-Stack ist die lokale Gaszusammensetzung über der aktiven Zellfläche demnach nie vollständig homogen.

Von großer Bedeutung ist diese Tatsache deshalb, weil die lokale Gaszusammensetzung die lokale Leistung beeinflusst. Unterschiedlich hohe lokale Leistungen wiederum führen unter der Annahme konstanten Potentials zu unterschiedlich hohen lokalen Stromdichten. Und das sich einstellende Stromdichteprofil über der aktiven Fläche beeinflusst schließlich wieder die lokale Gaszusammensetzung, da die umgesetzte Stoffmenge nach dem Faradaygesetz proportional zum Strom ist. Dieser Zirkel steht im Mittelpunkt von Abbildung 5.1.

Die zentrale Herausforderung ist dabei die Beschreibung der lokalen Leistung. Neben der lokalen Gaszusammensetzung sind auch andere Einflussgrößen der lokalen Leistung nicht zwangsläufig örtlich konstant. Dies sind zum Beispiel Temperatur, Druck und relative Feuchte, die alle auch unterschiedlich stark vom Stromdichteprofil abhängen. Darüber hinaus haben auch Materialwahl, Konstruktion und Aufbau der Brennstoffzellen und Zellstapel Einfluss auf die lokale Leistungscharakteristik. Am Wichtigsten ist dabei die Wahl von Elektrode, Elektrolyt und GDL. All dies macht eine exakte Vorhersage des Betriebsverhaltens einer realen Brennstoffzelle zu einer herausfordernden Aufgabe. Die Entwicklung eines

3D-Modells zur Beschreibung des Betriebsverhaltens eines 5-Zellen-Shortstacks war Aufgabe einer parallel angefertigten Arbeit [33, 129, 130].

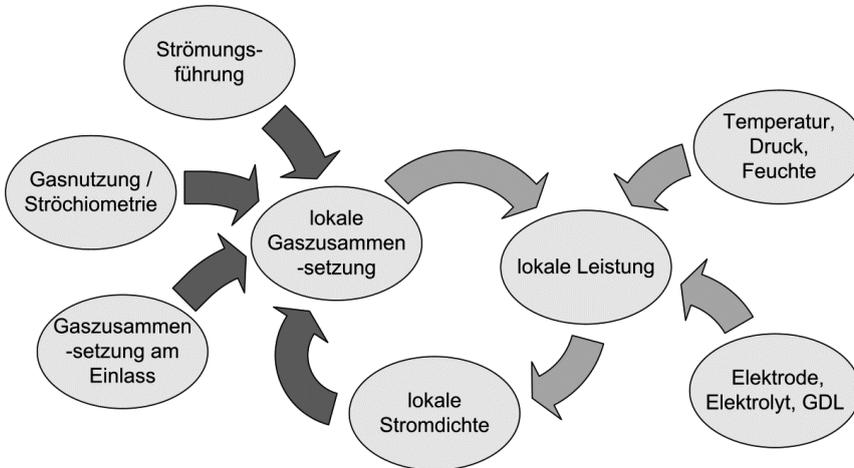


Abbildung 5.1: Wirkzusammenhang: lokale Gaszusammensetzung und lokale Leistung

Der Ansatz dieser Arbeit ist die experimentelle Analyse der lokalen Leistung. Zunächst werden jedoch Relevanz und Dimension der Variabilität der Gaszusammensetzung im Betrieb mit Dieselreformat anhand einiger theoretischer Überlegungen und Modellrechnungen deutlich gemacht. Anschließend wird das lokal aufgelöste Betriebsverhalten in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen experimentell analysiert. Dabei stellt sich die Frage, wie die lokale Leistung in der Brennstoffzelle gemessen werden kann. Zur direkten Bestimmung kommen als Parameter nur die lokale Zellspannung oder die lokale Stromdichte in Betracht. Unter der Annahme, dass die Zellspannung über der aktiven Fläche konstant ist (im Stackbetrieb lag die gemessene Spannungsdifferenz innerhalb der Bipolarplatten bei wenigen mV), ermöglicht ausschließlich die Messung der lokalen Stromdichte die direkte Bestimmung der über der aktiven Zellfläche aufgelösten Leistung. Aufgrund des Zusammenhangs von Temperatur und Leistung wird schließlich auch die Temperaturverteilung über der Zellfläche in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen analysiert.

5.1 Die lokale Variabilität der Gaszusammensetzung

Die lokale Konzentration der Reaktanden ist eine der wesentlichen Einflussgrößen der lokalen Leistung. Sie wird ihrerseits durch die Eingangskonzentration, die Gasnutzung beziehungsweise Stöchiometrie und die lokale Stromdichte bestimmt.

Darüber hinaus beeinflusst die Führung der Strömung durch die Flowfields auf Anoden- und Kathodenseite die lokale Zusammensetzung der Gase. Da sowohl anoden- als auch kathodenseitig die Reaktandenkonzentration im Verlauf der Kanäle abnimmt, ist es entscheidend, auf welchem Weg die Gase über die aktive Fläche geführt werden. Die beschriebenen Abhängigkeiten sind in Abbildung 5.1 durch die dunkelgrauen Pfeile dargestellt.

Konzentrationsgradienten finden sich allerdings nicht nur über der Zellfläche. Eine zusätzliche Dimension entsteht dadurch, dass Edukte und Produkte senkrecht zur Zellfläche durch die Diffusionsschichten zwischen Kanälen und Reaktionszone hin und zurück transportiert werden müssen. Über diese Transportstrecke zwischen Kanal und Reaktionszone ergeben sich Konzentrationsgradienten. Die Konzentration der Edukte ist in der Reaktionszone niedriger als im Kanal, die der Produkte höher. Auf Basis der Konzentrationen im Kanal wird die Leistung demnach grundsätzlich überschätzt. Der Konzentrationsgradient und damit die Größe des Konzentrations-Unterschieds zwischen Kanal und Reaktionszone sind nach dem ersten Fick'schen Gesetz proportional zur Teilchenstromdichte. Diese ist wiederum nach dem Faraday-Gesetz proportional zur elektrischen Stromdichte. Der Konzentrationsunterschied zwischen Kanal und Reaktionszone ist somit stromdichteabhängig. Bei einer Temperatur von 160 °C ergibt sich bei Abschätzung unter Anwendung des Fick'schen und des Faraday-Gesetzes ein Konzentrationsunterschied von unter 0,4 Vol.-%³ bei 1 A cm⁻².

Einige zentrale Aussagen zur lokalen Konzentrationsänderung der Reaktanden lassen sich jedoch auch ohne aufwendige Modellierung der Brennstoffzellenleistung treffen. Im Folgenden werden die Brenngaszusammensetzung am Gasauslass in Abhängigkeit von der Eingangskonzentration und der Gasnutzung sowie der Konzentrationsverlauf über einem Kanal bei gegebenem Stromdichteprofil berechnet.

5.1.1 Brenngaszusammensetzung am Gasauslass

Ohne die lokale Konzentration der verschiedenen Gaskomponenten zu kennen, kann deren Konzentration am Auslass der Zelle $c_{i,\text{aus}}$ in Abhängigkeit von der Einlasskonzentration $c_{i,\text{ein}}$ und der Stöchiometrie λ_i berechnet werden. Auf der Anodenseite erfolgt die Berechnung der H₂-Auslasskonzentration $c_{\text{H}_2,\text{aus}}$ gemäß Gleichungen 5.1 in Abhängigkeit von $c_{\text{H}_2,\text{ein}}$ und der Anodenstöchiometrie λ_A . Die CO-Auslasskonzentration $c_{\text{CO},\text{aus}}$ wird analog mit Gleichung 5.2 berechnet. Dabei wird vorausgesetzt, dass das Produktwasser vollständig auf der Kathodenseite abge-

³ Annahmen: effektiver Diffusionskoeffizient $D^{\text{eff}} = 0,9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (H₂ in N₂, Porosität 0,7, Bruggemann-Korrektur)
Dicke der GDL $\delta = 0,2 \text{ mm}$

führt wird und Gas-Crossover durch die Membran vernachlässigt werden kann. Reaktionen von CO und CO₂ in der Zelle werden ebenfalls vernachlässigt. Die Stoffstromdichte der in Bezug auf die Brennstoffzelle inerten oder als inert angenommenen Gaskomponenten, im Wesentlichen N₂ und CO₂, wird zwischen Gaseinlass und -Auslass als konstant vorausgesetzt. Im stationären Zustand, wenn sich das CO-Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat, ändert sich dann die CO-Stoffstromdichte beim Durchströmen der Brennstoffzelle ebenfalls nicht. Lediglich die H₂-Stoffstromdichte im Brenngas variiert zwischen Gaseinlass und -Auslass.

$$c_{H_2,aus} = c_{H_2,ein} \frac{1 - \frac{1}{\lambda_A}}{1 - \frac{c_{H_2,ein}}{\lambda_A}} \quad (\text{Gl. 5.1})$$

$$c_{CO,aus} = c_{CO,ein} \frac{1}{1 - \frac{c_{H_2,ein}}{\lambda_A}} \quad (\text{Gl. 5.2})$$

In Abbildung 5.2 ist die mittels Gleichung 5.1 berechnete H₂-Konzentration im Gasauslass in Abhängigkeit von der Einlasskonzentration und der Anodenstöchiometrie dargestellt.

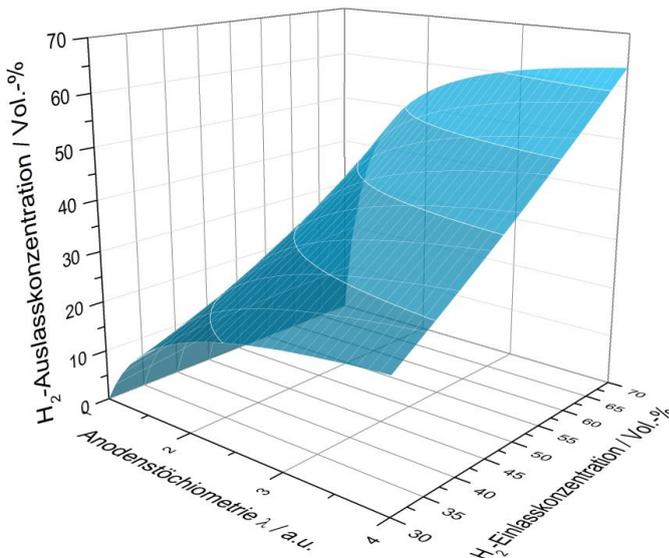


Abbildung 5.2: H₂-Konzentration am Gasauslass in Abhängigkeit von der H₂-Einlasskonzentration und der Anodenstöchiometrie

Die H_2 -Konzentration am Gaseinlass wurde im technisch relevanten Bereich zwischen $c_{\text{H}_2,\text{ein}} = 30 \text{ Vol.-%}$ und $c_{\text{H}_2,\text{ein}} = 70 \text{ Vol.-%}$ variiert. Für die Stöchiometrie reicht die Spanne vom limitierenden Fall $\lambda_A = 1$ auf der einen Seite und einer hohen Stöchiometrie von $\lambda_A = 4$ auf der anderen Seite. In Abhängigkeit dieser Parameter kann die H_2 -Konzentration am Gasausgang zwischen $c_{\text{H}_2,\text{aus}} = 0 \text{ Vol.-%}$ bei vollständigem H_2 -Verbrauch im Falle von $\lambda_A = 1$ und $c_{\text{H}_2,\text{aus}} = 64 \text{ Vol.-%}$ für $\lambda_A = 4$ und eine Eingangskonzentration von $c_{\text{H}_2,\text{ein}} = 70 \text{ Vol.-%}$ liegen. Wird die Stöchiometrie groß gewählt, ist der Unterschied zwischen Einlass und Auslasskonzentration gering. Im technisch relevanten Betriebsbereich zwischen einer Stöchiometrie von $\lambda_A = 1,2$ und $\lambda_A = 2$ ist der Unterschied deutlich größer, da über die Hälfte des Wasserstoffs verbraucht wird. Gleichzeitig mit der H_2 -Auslasskonzentration ändert sich auch die Auslasskonzentration der anderen Gasbestandteile in Abhängigkeit von der H_2 -Einlasskonzentration und der Anodenstöchiometrie. Von besonderer Relevanz ist dabei CO als Katalysatorgift, da bereits geringe Konzentrationsänderungen eine große Wirkung auf die Zelleistung haben. Wie in Abschnitt 4.1 gezeigt, führt ein Anstieg der CO -Konzentration im Brenngas von $1,0 \text{ Vol.-%}$ auf $2,5 \text{ Vol.-%}$ nahezu zu einer Verdoppelung des Zellspannungsverlusts. Die CO -Auslasskonzentration in Abhängigkeit von der H_2 -Einlasskonzentration, der Anodenstöchiometrie und der CO -Einlasskonzentration ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

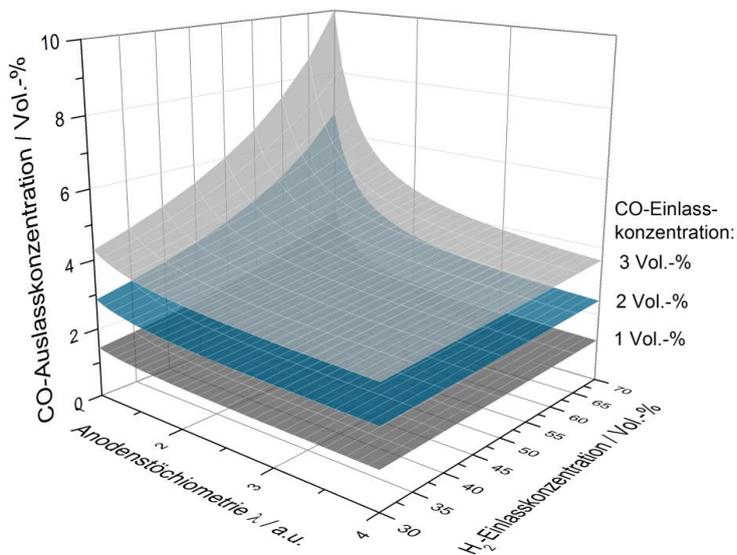


Abbildung 5.3: CO-Konzentration am Gasauslass in Abhängigkeit von der H_2 -Einlasskonzentration und der Anodenstöchiometrie

Da die CO-Konzentration als Quotient aus CO-Stoffstromdichte durch Gesamtstoffstromdichte definiert ist, bestimmt auf der einen Seite die Änderung der Gesamtstoffstromdichte die Änderung der CO-Konzentration. Wird aufgrund einer hohen Anodenstöchiometrie wenig H_2 verbraucht, ist die Änderung der Gesamtstoffstromdichte gering und die CO-Konzentration am Ausgang steigt weniger stark an als bei niedriger Stöchiometrie. Im Falle geringer H_2 -Eingangskonzentrationen ist die Änderung der Gesamtstoffstromdichte geringer als im Falle hoher H_2 -Eingangskonzentrationen und führt somit auch zu einem geringeren Anstieg der CO-Konzentration. Auf der anderen Seite führt eine höhere CO-Konzentration im Gaseinlass ebenfalls zu einer größeren CO-Konzentrationsdifferenz zwischen Ein- und Auslass. Bei der Berechnung werden Reaktionen von CO und CO_2 innerhalb der Brennstoffzelle vernachlässigt.

In Tabelle 5.1 sind CO-Auslasskonzentrationen, die für das im Rahmen dieser Arbeit verwendete synthetische Reformatgemisch berechnet wurden, für verschiedene Anodenstöchiometrien aufgetragen. Die Auslasskonzentration lag dabei im betrachteten Betriebsbereich zwischen $c_{CO,aus} = 1,12$ Vol.-% für $\lambda_A = 4$ und $c_{CO,aus} = 1,62$ Vol.-% für $\lambda_A = 1,1$.

Tabelle 5.1: CO-Auslasskonzentration in Abhängigkeit von der Anodenstöchiometrie für $c_{H_2,ein} = 42,1$ Vol.-% und $c_{CO,ein} = 1,0$ Vol.-%

Anodenstöchiometrie λ_A	CO-Auslasskonzentration $c_{CO,aus}$
1,1	1,62 Vol.-%
1,2	1,54 Vol.-%
1,5	1,39 Vol.-%
2	1,27 Vol.-%
4	1,12 Vol.-%

5.1.2 Konzentrationsverlauf im Kanal

Zwischen Ein- und Ausgang stellt sich über den Flowfieldkanälen ein Konzentrationsprofil ein. Wie oben bereits beschrieben und in Abbildung 5.1 illustriert, hängt die lokale Konzentration unter anderem von der lokalen Stromdichte ab. In einem Brennstoffzellenmodell können in Abhängigkeit von den Modellparametern und den simulierten Betriebsbedingungen Stromdichteverlauf und Konzentrationsverlauf bestimmt werden. An dieser Stelle wird jedoch ein anderer Ansatz gewählt. Das Ziel ist dabei, auf Basis einer gemessenen Stromdichteverteilung eine Einschätzung der zu Grunde liegenden Konzentrationsverläufe zu ermöglichen.

Im Folgenden wird ein einzelner Kanal betrachtet. Über dessen Lauflänge werden H_2 - und CO -Konzentrationsprofil für vier verschiedene vorgegebene Stromdichteprofile berechnet. Es werden im Gegensatz zur Brennstoffzellenmodellierung keine Wechselwirkungen zwischen Stromdichteprofil und Konzentrationsprofil betrachtet. Die Berechnung beruht auf der Verknüpfung der lokal verbrauchten beziehungsweise gebildeten flächenbezogenen Stoffmenge $\dot{n}_r''(x)$ mit der lokalen Stromdichte $j(x)$ über das Faraday-Gesetz (Gleichung 5.3). Weitere Parameter sind die Faradaykonstante F und die Zahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen n . Dabei wird als Annahmen zugrunde gelegt, dass das produzierte Wasser vollständig auf der Kathodenseite anfällt.

$$\dot{n}_r''(x) = \frac{j(x)}{nF} \quad (\text{Gl. 5.3})$$

Für einen bekannten Stromdichteverlauf über der Kanallänge kann der Konzentrationsverlauf durch Integration bestimmt werden.

Um ein breites Betriebsfeld abzudecken, werden die Konzentrationsverläufe für die folgenden vier Stromdichteverteilungen berechnet:

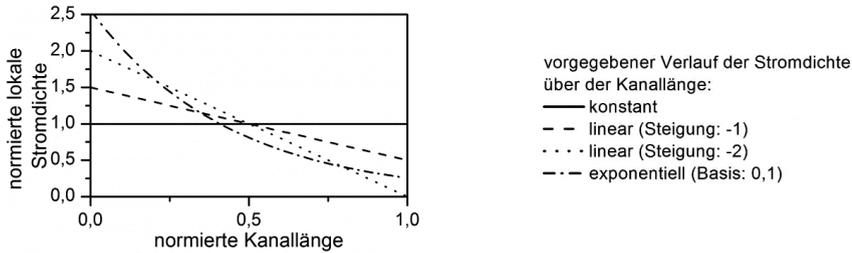
- konstante Stromdichte
- linearer Stromdichteverlauf mit Steigung -1
- linearer Stromdichteverlauf mit Steigung -2
- exponentieller Stromdichteverlauf mit Basis 0,1

Die Vorgabe eines exponentiellen Verlaufs folgt aus einem von Kulikovskiy et al. [119] entwickelten analytischen Modell für eine mit H_2 und Luft betriebene PEFC (vergleiche Abschnitt 9.3.1 im Anhang). Auf Grundlage dieses Modells wurde eine exponentielle Abhängigkeit der Stromdichte von der Kanallänge hergeleitet. Dabei ist die Basis der Exponentialfunktion stöchiometrieabhängig. Für eine sehr hohe Kathodenstöchiometrie geht die Basis gegen 1. Ein nahezu konstanter Verlauf der Stromdichte über dem Kanal ist die Folge. Geht die Kathodenstöchiometrie hingegen gegen $\lambda_K = 1$, geht die Basis der Exponentialfunktion gegen 0 und der Gradient der Stromdichte wird unendlich groß.

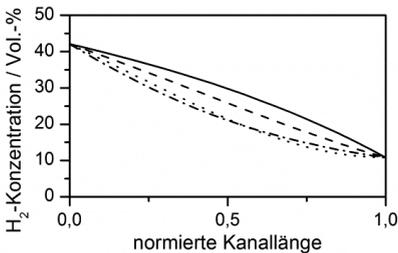
In Abbildung 5.4 wird das Ergebnis der Berechnung der Konzentrationsverläufe von H_2 und CO in einem Kanal der Anode für die vier verschiedenen vorgegebenen Stromdichteprofile präsentiert. Die Eingangskonzentrationen entsprechen denen des für die Experimente verwendeten synthetischen Reformats. Als Anodenstöchiometrie wurde $\lambda_A = 1,2$ gewählt. Die lokale Stromdichte $j(x)$ wurde auf die Durchschnittsstromdichte \bar{j} bezogen und die Kanallänge x auf die Gesamtlänge des Kanals L . Die vier verschiedenen vorgegebenen normierten Stromdichteverläufe über der normierten Kanallänge sind in Abbildung 5.4 a) dargestellt. Darunter, in Abbildung 5.4 b), folgen die für die vier verschiedenen Stromdichteprofile in Abhängigkeit von der

Eingangskonzentration und der Stöchiometrie berechneten H_2 -Konzentrationsprofile.

a)



b)



c)

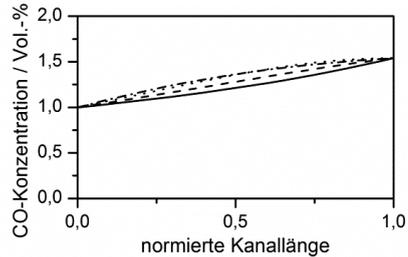


Abbildung 5.4: Gaszusammensetzung im Kanalverlauf (Anode) für verschieden vorgegebene Stromdichteprofile ($\lambda_A = 1,2$, Zusammensetzung am Anodeneingang: 42,1 Vol.-% H_2 , 1,0 Vol.-% CO, Rest N_2)

Die H_2 -Konzentration ist als Quotient von H_2 -Stoffmenge und Gesamtstoffmenge definiert. Im Falle konstanter Stromdichte nehmen die H_2 -Stoffmenge und damit die Gesamtstoffmenge in gleicher Höhe linear über der Kanallänge ab. Dadurch nimmt der Betrag der Steigung des H_2 -Konzentrationsabfalls im Kanalverlauf zu. Dies erklärt den Verlauf des in Abbildung 5.4 b) gezeigten Konzentrationsprofils über der Kanallänge (durchgezogene Linie). Unter den gegebenen Werten für H_2 -Eingangskonzentration und Anodenstöchiometrie ist der H_2 -Konzentrationsverlauf für eine linear mit der Steigung -1 verlaufende Stromdichteverteilung über dem Kanal annähernd linear. Im Falle größerer Steigungen der Stromdichteverteilung ist der H_2 -Konzentrationsabfall in der Nähe des Eingangs am steilsten und nimmt dann im Kanalverlauf ab. Die CO-Konzentration über dem Kanal, dargestellt in Abbildung 5.4 c), entwickelt sich gegenläufig zur H_2 -Konzentration. Parallel zur Abnahme der H_2 -Stoffstromdichte im Verlauf des Kanals nimmt die Konzentration von CO zu, da die Stoffstromdichte von CO über der Kanallänge konstant ist. Die Berechnung macht deutlich, dass in Abhängigkeit von der Stromdichteverteilung sehr unterschiedliche Konzentrationsverläufe möglich sind.

5.1.3 Strömungsführung über der Zellfläche

In Abbildung 5.5 ist das Flowfield, das auf der Anoden- und Kathodenseite der aufgebauten Brennstoffzellen-Stacks eingesetzt wurde, abgebildet (vergl. Abschnitt 3.1.1). Im Stackaufbau liegen die mit dem Flowfield verbundenen Manifolds für Anode und Kathode jeweils horizontal gegenüber.

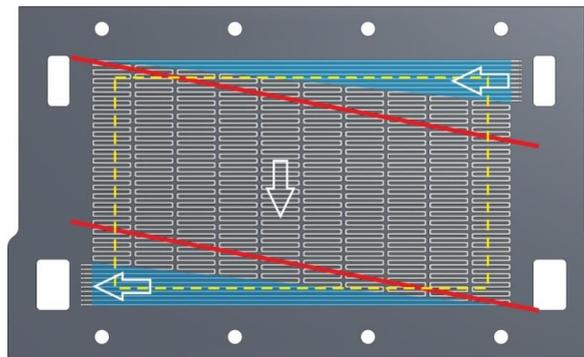


Abbildung 5.5: Gas-Flowfield im Stack

Der zentrale Teil des Flowfields besteht aus zehn parallelen Kanalmäandern, die von oben nach unten oder von unten nach oben durchströmt werden können. Dies resultiert in einer vertikalen Hauptströmungsrichtung der Reaktionsgase. Die Verbindung der Mäander mit den Manifolds erfolgt durch parallele, horizontal angeordnete Kanäle. Diese Bereiche sind in Abbildung 5.5 blau hinterlegt. Die gestrichelte gelbe Linie begrenzt den Bereich, den die im Folgenden dargestellten Stromdichteverteilungsmessungen (vergleiche Abschnitt 5.2) abdecken. Durch den Umsatz der Reaktanden im Verlauf der Kanäle nimmt ihr lokaler Partialdruck ab. Es stellt sich ein Konzentrations- bzw. Partialdruckprofil über der Kanallänge ein. Da die horizontalen Ein- und Auslasskanäle unterschiedlich lang sind – die Gase müssen über die ganze Breite der aktiven Fläche verteilt werden – haben die Gase in den einzelnen Kanälen beim Übergang in die vertikalen Mäander jeweils unterschiedlich große Anteile der Gesamtkanallänge durchströmt. Auf Höhe der beiden in Abbildung 5.5 dargestellten roten Linien haben die Gase in den parallelen Kanälen jeweils näherungsweise dieselbe Strecke zurückgelegt. Als Konsequenz stellt sich in Abhängigkeit von der Stromdichteverteilung ein Konzentrationsprofil über der Fläche ein, das sowohl einen Gradienten in vertikaler als auch in horizontaler Richtung aufweist.

In Abhängigkeit von der Druckdifferenz zwischen benachbarten Kanälen und der Permeabilität der GDL kann ein Teil der Gase unter den Stegen durch die GDL von einem Kanal zum anderen strömen [33]. Da die Kanäle beziehungsweise die

Mäander parallel verlaufen, ist die Druckdifferenz zwischen benachbarten Kanälen im hier eingesetzten Flowfield gering. Deshalb kann die Querströmung unter den Stegen hier vernachlässigt werden. Es wird somit vorausgesetzt, dass die Gase der durch die Kanäle vorgegebenen Richtung folgen.

5.2 Stromdichteverteilung

Im vorhergehenden Abschnitt wurde zunächst gezeigt, inwiefern die lokale Gaszusammensetzung von der Eingangskonzentration, der gewählten Stöchiometrie und beispielhaft gewählten Stromdichteprofilen abhängt. Anschließend wurde die Gasverteilung über der aktiven Fläche am Beispiel der in den Stacks eingesetzten Flowfields diskutiert. In diesem Teilkapitel folgt nun die experimentelle Analyse der über der Zellfläche aufgelösten lokalen Leistung. Zu diesem Zweck wurde die Stromdichteverteilung in Shortstacks bei verschiedenen Betriebsbedingungen im stationären Zustand gemessen. Die Messungen erfolgten mit der in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen, speziell für dieses Stackdesign angefertigten Messplatine. Sie wurde zwischen den Zellen Nr. 3 und 4 der vermessenen Shortstacks eingebaut.

Zunächst wurden dabei die Stromdichteverteilung im Betrieb mit H_2 und Luft und ihre Abhängigkeit von der Kathodenstöchiometrie analysiert. Im zweiten Schritt wurde H_2 durch das in Abschnitt 3.2 definierte synthetische Reformat ersetzt und die daraus resultierenden Konsequenzen für die Stromdichteverteilung und ihre Abhängigkeit von der Anodenstöchiometrie und der Reformatzusammensetzung beschrieben und erklärt. Schließlich wird im Betrieb mit synthetischem Reformat der Einfluss der Strömungsrichtung auf die Stromdichteverteilung untersucht.

Zu beachten ist, dass die in dieser Arbeit gezeigten Stromdichteverteilungen nur den in Abbildung 5.5 von der gestrichelten gelben Linie begrenzten Bereich repräsentieren. Die Darstellung der gemessenen Stromdichteverteilung wurde auf eine Fläche von 24×13 Zellen der Platine beschränkt. Ein Grund dafür ist, dass die aktive Zellfläche der eingesetzten MEAs etwas größer als 200 cm^2 war. Dadurch wird die aktive Fläche nicht vollständig von den Strommesszellen der Platine abgedeckt. Der nun im Randbereich auf größerer Fläche produzierte Strom fließt im Wesentlichen durch den äußeren Kranz der Messzellen. Damit sind die Strommesswerte der betroffenen Zellen sehr hoch und repräsentieren nicht den von ihnen abgedeckten MEA-Bereich. Als Konsequenz werden die Messwerte der äußeren Zellen weder im Folgenden dargestellt, noch für die quantitative Analyse verwendet. Da die Größenabweichung der Fläche insgesamt kleiner als 1 % ist, ist der Einfluss der etwas größeren Zellfläche auf die mittlere Leistungsdichte vernachlässigbar.

5.2.1 Stromdichteverteilung im Betrieb mit H₂ und Luft

Die ersten Messungen wurden im Betrieb mit H₂ und Luft durchgeführt. Dabei wurden beide Reaktionsgase über die oberen Manifolds und somit im Gleichstrom zugeführt. Das Kühlmedium wurde ebenfalls von oben zugeführt. Eine detaillierte Beschreibung des Stackaufbaus findet sich in Abschnitt 3.1.1. In Abbildung 5.6 ist die gemessene Stromdichteverteilung im Betrieb mit Wasserstoff und Luft bei einer angelegten mittleren Stromdichte von $0,4 \text{ A cm}^{-2}$ dargestellt.

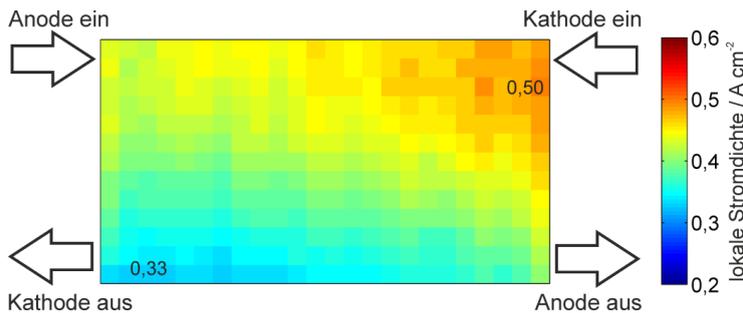


Abbildung 5.6: Stromdichteverteilung Wasserstoff/Luft ($j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 2/2$, $T_{KM,ein} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$, Gleichstrom)

Es wird deutlich, dass die Stromdichteverteilung über der Zellfläche nicht homogen ist. Die höchste lokale Stromdichte mit $0,5 \text{ A cm}^{-2}$ wird in der Nähe des Kathoden-Eingangs in der oberen rechten Ecke der aktiven Zellfläche gemessen, der niedrigste Wert mit $0,33 \text{ A cm}^{-2}$ am Ausgang der Kathode in der unteren linken Ecke der Zellfläche. Das ausgebildete Profil der Stromdichteverteilung korrespondiert dabei mit der Geometrie des Kathodenflowfields (Abbildung 5.5). Der Gradient der Stromdichte weist, wie in Abschnitt 5.1.3 für die Konzentration prognostiziert, eine vertikale und horizontale Komponente auf. Dies lässt den Schluss zu, dass die gemessene Stromdichteverteilung auf die O₂-Abreicherung in der Luft im Verlauf der Kanäle des Flowfields zurückzuführen ist. Unter der Annahme einer über der Zellfläche konstanten Zellspannung ist die lokale Stromdichte proportional zur lokalen Leistung. Die lokale Leistung ist wiederum vom lokalen O₂-Partialdruck abhängig, der sich aufgrund der Abreicherung im Verlauf der Kanäle reduziert.

Eine inhomogene Temperaturverteilung spielt als mögliche Ursache für die beobachtete Stromdichteverteilung höchstens eine untergeordnete Rolle, da die Differenz zwischen minimaler und maximaler über der aktiven Zellfläche gemessenen Temperatur nur bei $2,1 \text{ K}$ liegt (vergleiche Abschnitt 5.3). Solange der Stack im Betrieb mit H₂ und Luft über der ganzen aktiven Zellfläche in stöchiometrisch ausreichendem Maße mit Brennstoff versorgt wird, ist eine Beeinflussung der

Stromdichteverteilung durch Brennstoff-Abreicherung auf der Anodenseite ebenfalls nicht zu erwarten. Die lokale Leistung im Betrieb mit H_2 und Luft wird also von der Abreicherung des O_2 in der Luft auf der Kathodenseite bestimmt.

Das wellenförmige Muster, das die gemessene Stromdichteverteilung in Abbildung 5.6 überlagert, ist unabhängig von den gewählten Betriebsbedingungen in allen Messungen dieser Messreihe präsent. Es entsteht dadurch, dass im Stackaufbau dieser Messreihe ein Kühlflowfield direkt angrenzend an die Stromdichtemessplatte platziert wurde. Der Strom kann nur über die Stege des Flowfields die Messplatte erreichen. Der Wechsel zwischen Steg und Kanal des Kühlflowfields (vergleiche Abbildung 3.1 oder Abbildung 5.12 b)) interferiert mit der Aufteilung der Messplatte in einzelne Segmente. Die Breite einer Einheit von Steg und Kanal beträgt 4 mm, die einer Messzelle aber 7 mm. Dadurch ergeben sich unterschiedliche Bedeckungsgrade der Oberflächen der Messzellen durch die Stegflächen. Das auftretende Muster wiederholt sich alle 28 mm (kleinstes gemeinsames Vielfaches), also immer nach 4 Messzellen. Dies entspricht der Struktur des beobachteten Musters. Durch die 0,5 mm dicke, gut leitfähige Sigraflex[®]-Dichtung zwischen Flowfield und Messplatte wird dieser Effekt zwar abgeschwächt, dies ist aber nicht ausreichend, um den Strom wieder gleichmäßig zu verteilen. Bestätigt wurde diese Erklärung durch Versuche mit einem sogenannten Dummy-Stack, der nicht mit MEAs bestückt wurde, sondern nur zur Charakterisierung der Stromdichtemessplatte diente. Der Vergleich zwischen der Stromdichteverteilungsmessung mit an der Platine anliegendem Kühlflowfield und Bipolarplatten ohne eingefrästem Flowfield zeigt das beschriebene Muster (vergleiche Abbildung 9.8 im Anhang). Außerdem war der Effekt in weiteren Versuchsreihen, in denen kein Kühlflowfield mehr neben der Messplatte platziert wurde, nicht mehr präsent.

Bei Messung der Stromdichteverteilung unter Variation von Last und Kathodenstöchiometrie wurde deutlich, dass die Verteilung qualitativ ähnlich blieb, der Grad der Inhomogenität jedoch variierte. Auf Basis dieser Erkenntnis wurde zur Beschreibung der Auswirkung der Änderung der Betriebsbedingungen auf die Stromdichteverteilung die Spreizung der Stromdichte S_j eingeführt (Gl. 5.4).

$$S_j = \frac{j_{\max} - j_{\min}}{\bar{j}} \quad (\text{Gl. 5.4})$$

Die Stromdichtespreizung wurde als Quotient aus der Differenz zwischen lokalem Maximum j_{\max} und Minimum j_{\min} der Stromdichte und der mittlere Stromdichte \bar{j} definiert. Eine homogene Verteilung der Stromdichte führt auf Basis dieser Definition zu einem Spreizungswert von null. Der Einfluss von Kathodenstöchiometrie und Last auf die Spreizung der Stromdichte ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Zum Vergleich ist der auf Basis eines einfachen Modells von Kulikovski et al. [119] berechnete Verlauf der Stromdichtespreizung über der Kathodenstöchiometrie dargestellt. Die Herleitung der verwendeten Gleichung findet sich im Anhang in Ab-

schnitt 9.3.2. Für Kathodenstöchiometrien von $\lambda_K = 1,2$, $\lambda_K = 2$ und $\lambda_K = 4$ wurde auch die Spreizung berechnet, die sich daraus aufgrund von Querleitfähigkeit an der Position der Messplatine zwischen den Zellen einstellt (vergleiche Abschnitt 3.4.2).

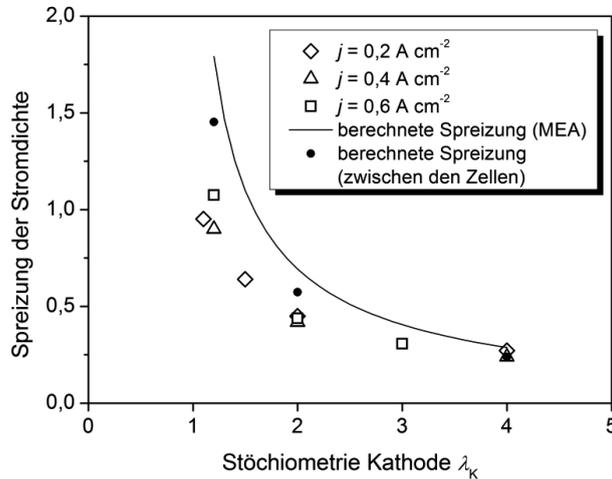


Abbildung 5.7: Spreizung der Stromdichte in Abhängigkeit von der Kathodenstöchiometrie (H_2 / Luft , $\lambda_A = 2$, $T_{\text{KM,ein}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $f_{\text{KM}} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$, Gleichstrom)

Im Wesentlichen ist die aus der Stromdichteverteilungsmessung bestimmte Stromdichtespreizung im Betrieb mit H_2 und Luft eine Funktion der Kathodenstöchiometrie. Bei einer Kathodenstöchiometrie von $\lambda_K = 2$ stellt sich für die drei getesteten mittleren Stromdichten eine Spreizung zwischen $S_j = 0,42$ und $S_j = 0,45$ ein. Mit steigender Kathodenstöchiometrie wird die Spreizung der Stromdichte über der Zellfläche reduziert, wohingegen sie im Falle geringerer Stöchiometrie stark ansteigt. Die höchste Spreizung von $S_j = 1,08$ wurde bei einer Stromdichte von $j = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$ und einer Stöchiometrie von $\lambda_K = 1,2$ auf der Kathode gemessen. Der Grund für die Abhängigkeit der Spreizung der Stromdichte von der Stöchiometrie ist, dass der Grad der Abreicherung des Sauerstoffs über der Kanallänge mit der Stöchiometrie variiert. Eine Erhöhung der kathodenseitigen Stöchiometrie führt zu einer geringeren Abreicherung des Sauerstoffs über der Kanallänge. Das Resultat ist eine homogenere Stromdichteverteilung.

Die Variation der angelegten mittleren Stromdichte zwischen $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ und $j = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$ hat nur einen sehr geringen Einfluss auf die Spreizung der Stromdichte. Der vernachlässigbare Einfluss der angelegten mittleren Stromdichte deckt sich mit der Stromdichteunabhängigkeit der auf Basis des Modells aus [119] berechneten Stromdichtespreizung. Diese ist ausschließlich von der Kathodenstöchiometrie abhängig. Grundlage dafür ist, dass die Abhängigkeit von Strom und

Spannung über einen Tafelansatz beschrieben wird und der gewählte Term zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit eine Parallelverschiebung der Polarisationskurve zur Folge hat. Eine Beschreibung der Herleitung des Modells, der getroffenen Annahmen und der daraus folgenden Berechnung der Stromdichtespreizung findet sich im Anhang (Abschnitt 9.3.1 und 9.3.2).

Der Unterschied zwischen der berechneten und der experimentell ermittelten Spreizung hat mehrere Ursachen. Auf der einen Seite basieren die berechneten Werte auf Modellannahmen. Im realen Zellbetrieb stellt die Beschreibung der Abhängigkeit der Spannung von der Stromdichte durch die Tafelgleichung nur eine Näherung dar. In Abhängigkeit des Einflusses von Massentransport- und Ohm'scher Überspannung auf die Zelleistung können sich niedrigere aber auch höhere rechnerische Spreizungen der Stromdichte über der aktiven Fläche ergeben. Darüber hinaus verliert die Spreizung der Stromdichte ihre Unabhängigkeit von der angelegten mittleren Stromdichte. Eine Einbeziehung der Ohm'schen Überspannung bei der Berechnung der Stromdichtespreizung führt beispielsweise zu geringeren Werten, die mit steigender mittlerer Stromdichte abnehmen. Auf der anderen Seite liegt jedoch auch der Stromdichtegradient der gemessenen Verteilung auf Grund von Querleitfähigkeit in den Bipolarplatten-Elementen zwischen den MEAs und der Messplatine unter dem der in der MEA vorliegenden Stromdichteverteilung. Deutlich wird dies an der nach dem in Abschnitt 3.4.2 vorgestellten Verfahren berechneten Spreizung der Stromdichte an der Position der Messplatine. Die Abweichung zwischen der Spreizung zwischen den Zellen an der Position der Messplatine und der theoretischen Spreizung in der MEA nach Kulikovskiy nimmt mit steigender Spreizung zu. Bei einer Kathodenstöchiometrie von $\lambda_K = 2$ lässt sich auf diese Weise zumindest etwa die Hälfte der Differenz zwischen theoretischem und experimentell ermitteltem Wert erklären.

Zusammenfassung

In der Zusammenfassung zeigt sich, dass die Stromdichteverteilung über der aktiven Fläche der vermessenen Shortstacks und Einzelzellen im Betrieb mit Wasserstoff und Luft nicht homogen ist. Dies ist im Wesentlichen auf die Abreicherung des Sauerstoffs im Verlauf der Kanäle des Flowfields zurückzuführen. Belege dafür sind zum einen, dass die Stromdichteverteilung der Geometrie des Flowfields folgt, und zum anderen die starke Abhängigkeit der Stromdichteverteilung von der Kathodenstöchiometrie. Einen vernachlässigbaren Einfluss auf die relative Stromdichteverteilung hat hingegen die Variation der angelegten mittleren Stromdichte.

5.2.2 Stromdichteverteilung im Betrieb mit Reformat und Luft

Im zweiten Schritt wurde der Stack mit synthetischem Reformat (42,1 Vol.-% H₂, 1,0 Vol.-% CO, Rest N₂) und Luft versorgt. Abbildung 5.8 zeigt die Stromdichteverteilung für zwei verschiedene Anodenstöchiometrien im Gleichstrom-Betrieb. Wie im Betrieb mit Wasserstoff und Luft nimmt die Stromdichte von oben nach unten ab. Bei einer Anodenstöchiometrie von $\lambda_A = 2$ ist die Stromdichteverteilung in horizontaler Richtung annähernd homogen. Dies ist in Abbildung 5.8 a) dargestellt. Eine Reduktion der Anodenstöchiometrie auf $\lambda_A = 1,2$ führt jedoch zu einem sehr ausgeprägten Gradienten sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung. Dies ist in Abbildung 5.8 b) zu sehen. Die höchste Stromdichte wird dabei in der Nähe des Anodeneingangs in der oberen linken Ecke gemessen.

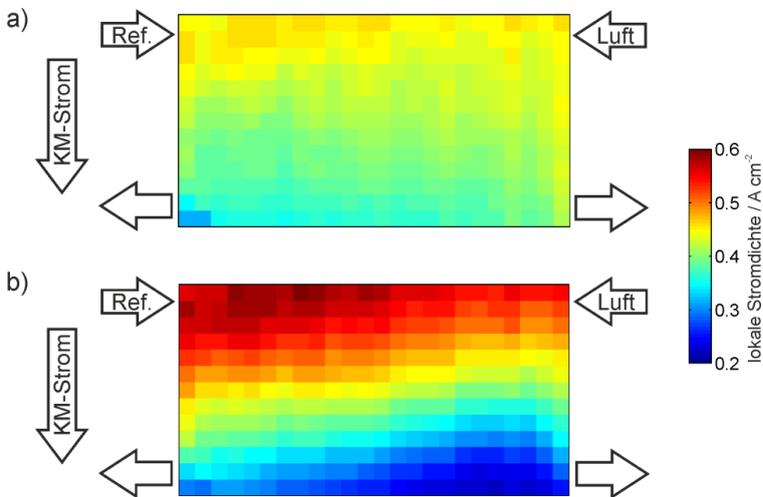


Abbildung 5.8: Stromdichteverteilung im Betrieb mit synthetischem Reformat und Luft: a) $\lambda_{An} = 2$ und b) $\lambda_{An} = 1,2$ ($j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{Ka} = 2$, $T_{KM,in} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$, Gleichstrom)

Die Versorgung von Anode und Kathode erfolgt über die zwei gegenüberliegenden Ecken der aktiven Fläche, jeweils markiert durch die Pfeile „Ref.“ und „Luft“. Durch die Überlagerung der Abreicherung von H₂ auf der Anodenseite und O₂ auf der Kathodenseite kommt es im Gleichstrom zu einer Verstärkung des Stromdichtegradienten von oben nach unten. Gleichzeitig kommt es in horizontaler Richtung zu einer Homogenisierung der Stromdichteverteilung, da die Konzentrationsgradienten gegenläufig sind. Der Grad der horizontalen Homogenisierung ist vom Verhältnis von Anoden- und Kathodenstöchiometrie zueinander abhängig. Im Falle einer Stöchiometrie von $\lambda_{A/K} = 2/2$ (Abbildung 5.8 a)) führt dies zu der beobachteten annähernd homogenen horizontalen Stromdichteverteilung. Im Fall einer Stö-

chiometrie von $\lambda_{A/K} = 1,2/2$ (Abbildung 5.8 b)) dominiert die Abreicherung auf der Anode, was zur gezeigten Ausprägung eines Stromdichtegradienten in horizontaler Richtung führt.

In Abbildung 5.9 ist die in Abschnitt 5.2.1 definierte Spreizung der Stromdichte für verschiedene Anodenstöchiometrien und mittlere Stromdichten aufgetragen. Für die in Abbildung 5.6 und Abbildung 5.8 a) gezeigten Stromdichteverteilungen, beide aufgenommen bei $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$ und einer Stöchiometrie von $\lambda_{A/K} = 2/2$, ergibt sich durch den Wechsel vom Betrieb mit reinem H_2 zum Betrieb mit synthetischem Reformat eine Reduktion der Spreizung der Stromdichte von 0,42 auf 0,27. Darin spiegelt sich die oben erläuterte horizontale Homogenisierung der Stromdichteverteilung wieder.

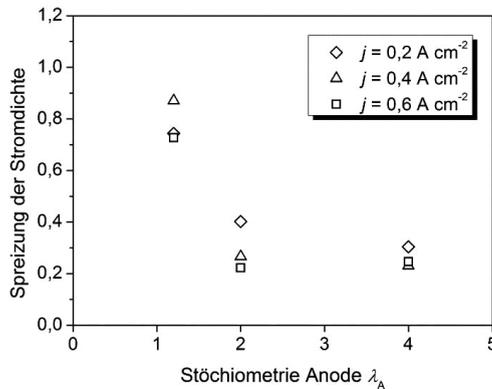


Abbildung 5.9: Spreizung der Stromdichte in Abhängigkeit von der Anodenstöchiometrie (synthetisches Reformat / Luft, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_K = 2$, $T_{\text{KM,in}} = 160 \text{ °C}$, $f_{\text{KM}} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$, Gleichstrom)

Ähnlich wie die Reduktion der Kathodenstöchiometrie führt eine Verringerung der Anodenstöchiometrie von $\lambda_A = 2$ auf $\lambda_A = 1,2$ zu einer größeren Spreizung der Stromdichte. Eine Erhöhung der Anodenstöchiometrie von $\lambda_A = 2$ auf $\lambda_A = 4$ führt jedoch nicht zu einer Verkleinerung der Spreizung. Höhere Anodenstöchiometrien resultieren zwar in einer sinkenden H_2 -Abreicherung, dies führt jedoch nur dazu, dass die Abreicherung auf der Anodenseite gegenüber der O_2 -Abreicherung auf der Kathode an Bedeutung verliert. Durch die Erhöhung der Anodenstöchiometrie lässt sich die Spreizung der Stromdichte also nur auf einen Wert reduzieren, der durch die Stöchiometrie auf der Kathode bestimmt wird.

Auffällig ist, dass die Spreizung der Stromdichte als Reaktion auf eine geänderte mittlere Stromdichte zum Teil deutlich stärker ausfällt als im Betrieb mit H_2 und keinen eindeutigen Trend aufweist. Dies folgt aus der Kombination von Stromdichte-Abhängigkeit der CO-Vergiftung (vergleiche Abschnitt 4.1) auf der einen Seite

und der sich teilweise kompensierenden Überlagerung der Reaktanden-Abreicherung (Anode und Kathode) auf der anderen Seite. Bei einer mittleren Stromdichte von $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ ist der Zellspannungsverlust durch die CO-Vergiftung nicht so stark ausgeprägt wie bei höheren Stromdichten. Das führt bei $\lambda_A = 2$ und $\lambda_K = 4$ dazu, dass der Einfluss der Reaktandenabreicherung auf der Anode kleiner ist als auf der Kathode und deshalb auch der Effekt der horizontalen Homogenisierung kleiner ausfällt. Das Resultat ist eine größere Stromdichtespreizung bei einer mittleren Stromdichte von $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ als bei $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$. Im Falle von $\lambda_A = 1,2$, in dem auch bei $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ die Abreicherung auf der Anode dominiert, ist die Stromdichtespreizung dafür aber geringer als bei $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$.

Neben der Anodenstöchiometrie wurde die Zusammensetzung des Brenngases variiert und die sich ergebene Stromdichteverteilung sowie die Zellspannungen gemessen. Alle Messungen wurden bei einer mittleren Stromdichte von $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$ durchgeführt. Es wurde ein neuer Stack für diese Messungen aufgebaut (StackII-2012-1). Ausgangspunkt war die auch zuvor genutzte synthetische Reformatomischung mit 42,1 Vol.-% H_2 , 1,0 Vol.-% CO und Rest N_2 . Als Stöchiometrie wurde $\lambda_{A/K} = 1,2 / 2$ eingestellt. Dadurch wird sichergestellt, dass der Einfluss der Gasgemischänderung im Verlauf der Kanäle der Anodenseite auf die Stromdichteverteilung dominant ist. Darüber hinaus ist ein hoher Nutzungsgrad auf der Anodenseite in Hinblick auf das Erreichen eines hohen Gesamtwirkungsgrads notwendig. Der Versuch wurde in zwei Messreihen durchgeführt. Zunächst wurde bei konstantem H_2 -Anteil von 42,1 Vol.-% der CO-Anteil auf bis zu 3,0 Vol.-% angehoben (Abbildung 5.10 a)). Danach wurde die Wasserstoffkonzentration im Brenngas schrittweise auf 25 Vol.-% bei konstantem CO-Anteil reduziert (Abbildung 5.10 b)).

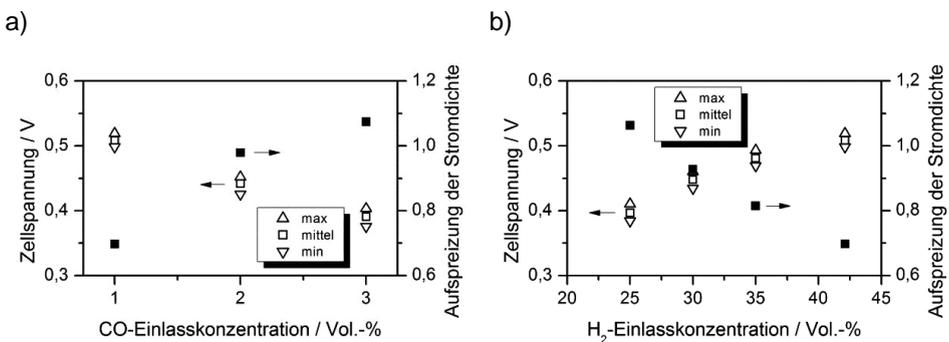


Abbildung 5.10: Einfluss der Brenngaszusammensetzung auf die Zellspannungen im Stack und die Stromdichtespreizung über der aktiven Fläche: a) Variation des CO-Anteils (42,1 Vol.-% H_2 , Rest N_2) b) Variation des H_2 -Anteils (1 Vol.-% CO, Rest N_2) ($T_{\text{KM,in}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $f_{\text{KM,in}} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2 / 2$)

Eine erhöhte CO-Konzentration im Brenngas führt zum einen zu einer reduzierten Zellspannung, zum anderen aber auch zu einem Anstieg der Stromdichtespreizung von 0,7 auf 1,07. Dieses Verhalten lässt sich auf einen mit der CO-Konzentration im zugeführten Brenngas steigenden Konzentrationsgradienten des CO im Verlauf des Kanals zurückführen. Aus Gleichung 5.2 zur Berechnung der CO-Auslasskonzentration folgt, dass die Differenz zwischen CO-Einlasskonzentration und CO-Auslasskonzentration linear von der CO-Einlasskonzentration abhängt.

Die Variation des Wasserstoffanteils im Brenngas resultiert ebenfalls in einer Veränderung der Stromdichtespreizung und Zellspannung. Wird die H₂-Konzentration im Einlass von $c_{\text{H}_2,\text{ein}} = 42,1$ Vol.-% auf $c_{\text{H}_2,\text{ein}} = 25$ Vol.-% reduziert, erhöht sich die Spreizung der Stromdichte von $S_j = 0,7$ auf bis zu $S_j = 1,06$. Gleichzeitig sinkt die mittlere Zellspannung um etwa 100 mV. Dass die Zellspannung mit sinkender Wasserstoff-Konzentration im Brenngas sinkt, folgt aus der Abhängigkeit der Zellspannung vom lokalen H₂-Partialdruck (vergleiche Abschnitt 4.2). Die Steigerung der Spreizung der Stromdichte über der aktiven Fläche und damit des Gradienten des Stromdichteprofiles vom Eingang zum Ausgang, lässt sich jedoch nicht wie beim Anheben der CO-Konzentration über einen steileren Konzentrationsgradienten erklären. Die Differenz zwischen Ein- und Ausgangskonzentration sinkt sowohl für CO als auch für H₂ bei Reduktion der H₂-Einlasskonzentration ab.

Zusammenfassung

Im Betrieb mit synthetischem Reformat und Luft zeigt sich im Gegensatz zum Betrieb mit H₂ und Luft auch ein Einfluss der Abreicherung auf der Anodenseite auf die Stromdichteverteilung. Analog zur Abreicherung des O₂ in der Luft auf der Kathodenseite reduziert sich auf der Anode die H₂-Menge im Kanalverlauf. Darüber hinaus nimmt die CO-Konzentration im Brenngas zu. Die Kombination aus Abreicherung auf Anoden- und Kathodenseite bestimmt die Stromdichteverteilung. Beide zeigen eine Abhängigkeit von der gewählten Stöchiometrie. Im Betrieb mit Reformat und Luft wurde auch ein Einfluss der Eingangskonzentration gezeigt. Das Verhältnis von Anoden- zu Kathodenstöchiometrie bestimmt, welche Seite den dominanten Einfluss auf die Stromdichteverteilung hat. Bei Messungen mit der für ein APU-System vorgesehenen Stöchiometrie von $\lambda_{A/K} = 1,2/2$ war der Einfluss der Anode dominant.

5.2.3 Vergleich von Gleichstrom und Gegenstrom

Der sich überlagernde Einfluss von Anoden- und Kathodenseite auf die Stromdichteverteilung ermöglicht die Veränderung der Stromdichteverteilung durch Variation

der relativen Strömungsführung der beiden Gasströme zueinander. Die beiden Extremfälle sind hierbei Gleich- und Gegenstrom. Für die Messung im Gegenstrom der Reaktanden wurde die Strömungsrichtung auf der Kathode umgekehrt indem die Luft über das Sammlermanifold zu- und das Verteilermanifold abgeführt wurde. Die Querschnittsflächen der Sammlermanifolds sind zwar 50 % größer als die der Verteilermanifolds. Dies ist aber aufgrund der geringen Zellenzahl im Shortstack hinsichtlich der Gleichverteilung der Reaktanden auf die einzelnen Zellen vernachlässigbar (vergleiche Abschnitt 3.1.1). Abbildung 5.11 a) zeigt die gemessenen Stromdichteverteilungen bei Gleich- beziehungsweise Gegenstromführung von synthetischem Reformat und Luft. Im Gleichstrom nimmt die Stromdichte mit der Hauptströmungsrichtung von oben nach unten ab. Im Gegenstrom nimmt die Stromdichte zunächst zu und fällt dann ab. Der Unterschied zwischen minimaler und maximaler Stromdichte ist im Gegenstrombetrieb um 33 % geringer als im Gleichstrombetrieb, die Stromdichteverteilung ist somit homogener.

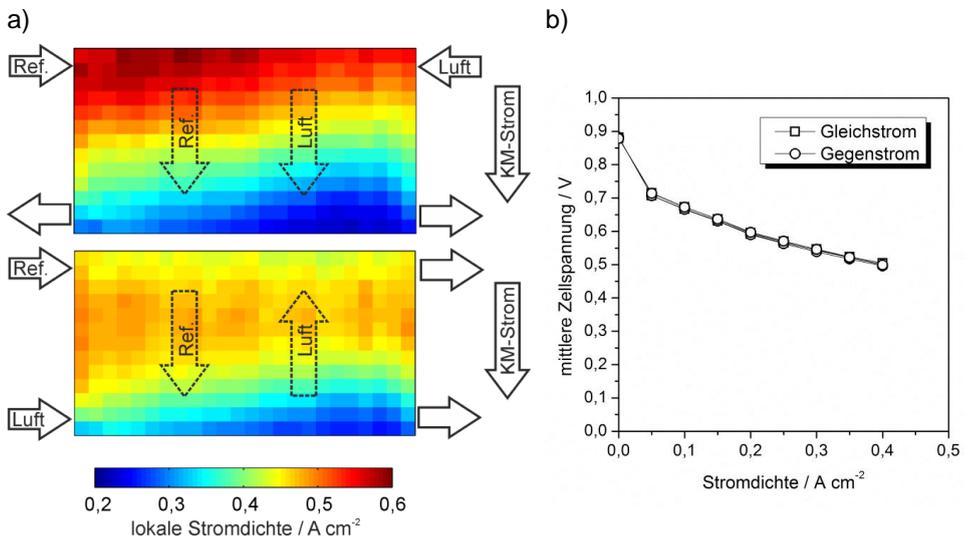


Abbildung 5.11: Vergleich Gleich- und Gegenstrom a) Stromdichteverteilung b) Polarisationskurven (synthetisches Reformat / Luft, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2/2$, $T_{KM,in} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$)

Die Ursache ist auch hier die gleichzeitige Konzentrationsabnahme der Reaktanden in den Flowfield-Kanälen auf Anoden- und Kathodenseite im Strömungsverlauf über der Zellfläche. Werden beide Gase im Gleichstrom geführt, addieren sich die daraus resultierenden Leistungsminderungen auf beiden Seiten, ein steiler Gradient der Stromdichteverteilung ist die Folge. Werden die Gase gegenläufig zugeführt, heben sich die Einflüsse der abnehmenden Gaskonzentrationen auf die Stromdichteverteilung teilweise gegenseitig auf. Das Ergebnis ist eine homogene-

re Stromdichteverteilung. Von großem Interesse für die Anwendung ist dabei, dass der Vergleich von Polarisationskurven, dargestellt in Abbildung 5.11 b), im betrachteten Betriebsbereich bis $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$ zeigt, dass die Homogenisierung der Stromdichteverteilung durch den Wechsel vom Gleich- zum Gegenstrombetrieb ohne negativen Einfluss auf die Zelleistung möglich ist. Die Frage, ob eine homogenere Stromdichteverteilung auch eine geringere Alterungsrate zur Folge hat, wird in Kapitel 6 untersucht.

5.3 Temperaturverteilung

Die Leistungscharakteristik von Brennstoffzellen hängt in hohem Maße vom Temperaturniveau ab. Gleichzeitig verkürzt eine hohe Betriebstemperatur die Lebensdauer der Zellen (vergleiche Abschnitt 6.2). Neben der Frage, welche Temperatur betriebstechnisch sinnvoll ist, ist aber vor allem in Brennstoffzellen-Stacks die Frage relevant, wie die Temperaturregelung technisch umgesetzt wird. Dabei gibt es verschiedene Ansätze zur Kühlung von HT-PEFC-Stacks, die von Luftkühlung über Druckwasserkühlung bis zur Ölkühlung reichen [34] (vergleiche auch Abschnitt 2.3).

Die im Rahmen dieser Arbeit getesteten Stacks wurden mittels integrierter Ölkühlung temperiert. Die im Stack produzierte Wärme wird dabei auf drei Wegen abgeführt: (i) über das Kühlmedium, (ii) die Reaktionsgase und (iii) die Stackoberfläche. Der Wärmeverlust über die Stackoberfläche wird durch die Isolierung aus zwei Lagen 10 mm dicker Silikonschaummatten begrenzt. Eine Bilanzierung der Wärme auf Basis von Messwerten unter verschiedenen Betriebsbedingungen findet sich im Anhang (Abschnitt 9.3.5). An den betrachteten Betriebspunkten hatte die über das Kühlmedium abgeführte Wärmemenge mit 60 % bis 65 % den größten Anteil an der insgesamt abgeführten Prozesswärme. Im Falle des gesamten Wärmeausstrags über das Kühlmedium ist beispielsweise im Betrieb mit H_2 und Luft bei einer Stromdichte von $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$ und einem Kühlmedienstrom $f_{KM} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$ eine Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Ausgang von 5 K zu erwarten. Mit einer Erhöhung der mittleren Stromdichte auf $j = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$ geht eine Erhöhung der Temperaturdifferenz auf 8 K einher. Die gemessenen Temperaturdifferenzen zwischen Ein- und Ausgang lagen jedoch nur bei 3,2 K beziehungsweise 5,4 K.

5.3.1 Messung der Temperaturverteilung über der Zellfläche

Die eingesetzten Platinen zur Messung der Stromdichteverteilung sind mit Temperaturmessstellen ausgestattet (siehe Abschnitt 3.3.3), die die Messung der Tempe-

temperaturverteilung über der Zellfläche ermöglichen. In Abbildung 5.12 a) ist die im Betrieb mit H_2 und Luft gemessene Temperaturverteilung über der Zellfläche zwischen den Zellen Nr.3 und 4 eines Shortstacks dargestellt. In Abbildung 5.12 b) findet sich eine Darstellung des Kühlflowfields, mit dessen Hilfe das Kühlmedium über die Zellfläche verteilt wird. Der Bereich innerhalb der gelben gestrichelten Linie entspricht der von den Messzellen abgedeckten Fläche.

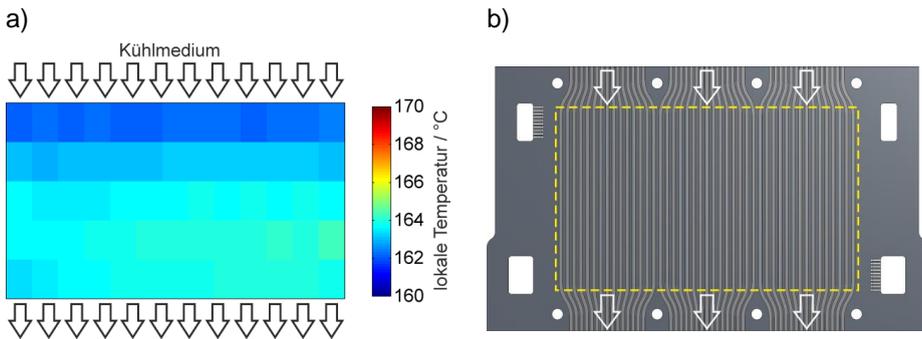


Abbildung 5.12: a) Temperaturverteilung über der Zellfläche ($\text{Wasserstoff} / \text{Luft}$, $\lambda_{A/K} = 2/2$, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $T_{KM, \text{ein}} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$) und b) Kühlflowfield (der gelbe gestrichelte Rahmen umfasst die von den Messzellen abgedeckte Fläche)

Die Temperaturverteilung ist im Wesentlichen von einer Temperaturerhöhung in Fließrichtung des Kühlmediums von oben nach unten geprägt. Die in der MEA produzierte Wärme wird durch die Bipolarplatte geleitet und über die Oberfläche der Kühlkanäle an das Kühlmedium abgegeben. Die Temperatur des Kühlmediums nimmt daraufhin im Kanalverlauf durch die Wärmezufuhr zu. Die Ergebnisse einer Variation von Kühlmediestrom f_{KM} und mittlerer Stromdichte j finden sich in Abbildung 5.13.

Der Trend der Temperaturverteilung, die Steigerung der Temperatur von oben nach unten, bleibt an allen Betriebspunkten erhalten. Deshalb werden in Abbildung 5.13 die höchste und die niedrigste in der Fläche gemessene Temperatur sowie die mittlere Temperatur dargestellt. Mit steigender Last steigen sowohl der Unterschied zwischen minimaler und maximaler Temperatur als auch die mittlere Temperatur an. Bei $f_{KM} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$ steigt die Temperatur von $T_{\text{mittel}} = 163,3 \text{ °C}$ auf $T_{\text{mittel}} = 165,8 \text{ °C}$. Gleichzeitig steigt der Unterschied zwischen minimaler und maximaler Temperatur von 2,1 K auf 3,2 K. Mit der angelegten Last steigt die produzierte Wärmemenge. Dies führt bei konstantem Kühlmediestrom zu einer erhöhten Temperaturdifferenz zwischen Kühlmedium-Einlass und -Auslass und zu einem Anstieg der Temperaturspreizung über der Fläche. Dadurch, dass durch die

Teststand-Steuerung die Einlasstemperaturen von Kühlmedium und Reaktionsgasen konstant gehalten werden, steigt gleichzeitig die mittlere Stacktemperatur.

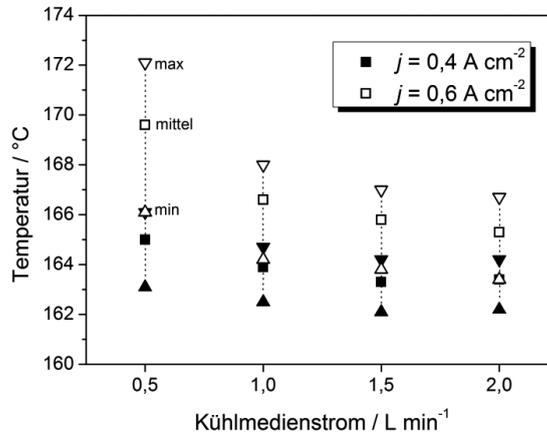


Abbildung 5.13: Mittlere Temperatur und Temperaturspreizung in Abhängigkeit von Kühlmedienstrom und mittlerer Stromdichte (H_2 / Luft, $\lambda_{A/K} = 2/2$, $T_{KM, ein} = 160$ °C, Gleichstrom von Reaktanden und Kühlmedium)

Eine Erhöhung der Flussrate des Kühlmediums durch den Stack senkt die Differenz der Kühlmedientemperatur zwischen Kühlmedium-Einlass und -Auslass und folglich auch die Differenz zwischen minimaler und maximaler Temperatur in der Zellfläche. Beispielsweise führt ein Anheben der Flussrate von $f_{KM} = 0,5$ L min⁻¹ auf $f_{KM} = 1,5$ L min⁻¹ bei $j = 0,6$ A cm⁻² zu einer Reduktion der mittleren Temperatur von $T_{mittel} = 169,6$ °C auf $T_{mittel} = 165,8$ °C. Gleichzeitig sinkt die Temperaturspreizung über der aktiven Fläche von 6,0 K auf 3,2 K. Eine über $f_{KM} = 1,5$ L min⁻¹ hinausgehende Erhöhung der Flussrate des Kühlmediums bewirkt keine deutlich messbare Reduktion von mittlerer Temperatur und Temperaturspreizung. Die Abhängigkeit der Temperatur vom Kühlmedienstrom folgt daraus, dass unter der Voraussetzung gleicher abzuführender Wärmemenge bei steigender Flussrate die Temperaturdifferenz fällt und umgekehrt (vergl. Gl. 9.13 im Anhang).

Der Einfluss der Variation der Kathodenstöchiometrie im Bereich bis $\lambda_K = 4$ auf die Temperaturverteilung liegt unterhalb der Messtoleranz obwohl sich sowohl die durch die Gase ausgetragene Wärmemenge als auch der Wirkungsgrad und damit die produzierte Wärmemenge ändern. Gleiches gilt für einen Wechsel der Gasversorgung von reinem Wasserstoff zu synthetischem Reformat. Die Wärmeproduktion steigt hier aufgrund des niedrigeren Wirkungsgrades zwar an, die messbaren Unterschiede zwischen Temperaturverteilungen über der aktiven Fläche im Reformatbetrieb und Wasserstoffbetrieb bei ansonsten gleichen Betriebsbedingungen übersteigen jedoch nicht den Wert von 1,6 K (Daten im Anhang, Abschnitt 9.3.6).

5.3.2 Der Einfluss der Temperaturverteilung auf die Stromdichteverteilung

In Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen ist der Einfluss der Betriebsparameter des Kühlsystems, der Kühlmedienflussrate f_{KM} und der Kühlmedieinlasstemperatur $T_{KM,ein}$, auf die Stromdichteverteilung unterschiedlich groß.

Im Betrieb mit H_2 und Luft bei der technisch relevanten Kathodenstöchiometrie $\lambda_K = 2$ ist der Einfluss der Variation des Kühlmedienstroms im Bereich zwischen $f_{KM} = 0,5 \text{ L min}^{-1}$ und $f_{KM} = 2 \text{ L min}^{-1}$ vernachlässigbar. Dies zeigt sich bei Betrachtung der bei konstanter Stöchiometrie von $\lambda_{A/K} = 2/2$ unter Variation des Kühlmedienstroms gemessenen Stromdichteverteilungen. Es wurden vier verschiedene Kühlmittelvolumenströme zwischen $f_{KM} = 0,5 \text{ L min}^{-1}$ und $f_{KM} = 2 \text{ L min}^{-1}$ eingestellt und mittlere Stromdichten von $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$ und $j = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$ angelegt. Die Kühlmedieinlasstemperatur wurde auf $T_{KM,ein} = 160 \text{ °C}$ festgelegt. An diesen acht angefahrenen Betriebspunkten wurde aus der gemessenen Stromdichteverteilung die Spreizung bestimmt. Die maximale Abweichung der vier ermittelten Werte vom jeweiligen Mittelwert lag bei einer Stromdichte von $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$ bei 1 % und bei $j = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$ bei 4 %.

Im Betrieb mit synthetischem Reformat und Luft (Gleichstrom) zeigt sich jedoch in Abhängigkeit vom Anodenlambda ein Einfluss des Kühlvolumenstroms auf die Spreizung der Zellspannungsverteilung. In Abbildung 5.14 a) ist die Stromdichtespreizung in Abhängigkeit vom Kühlmedienstrom für zwei verschiedene Anodenstöchiometrien dargestellt. Daneben, in Abbildung 5.14 b), wurde die Stromdichtespreizung über der Kühlmedieinlasstemperatur aufgetragen.

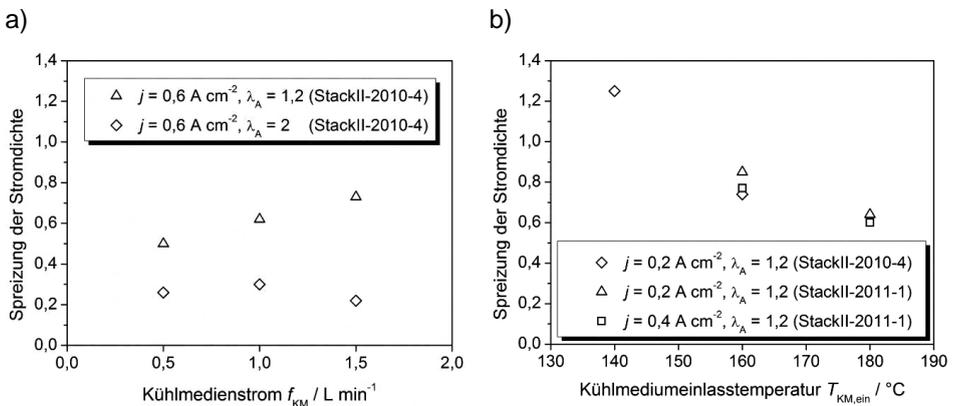


Abbildung 5.14: Temperaturabhängigkeit der Stromdichtespreizung: a) Variation des Kühlmedienstroms bei $T_{KM,in} = 160 \text{ °C}$, b) Variation der Kühlmedieinlasstemperatur bei $f_{KM} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$ (synthetisches Reformat / Luft, $\lambda_K = 2$, Gleichstrom)

Die Stromdichtespreizung bei einer Anodenstöchiometrie von $\lambda_A = 2$ zeigt dabei keine klare Abhängigkeit vom Kühlmedienstrom. Die gemessenen Werte liegen zwischen $S_j = 0,22$ und $S_j = 0,30$ und folgen keinem Trend. Im Gegensatz dazu wird die Stromdichtespreizung bei einer Anodenstöchiometrie von $\lambda_A = 1,2$ durch die Verringerung der Flussrate des Kühlmediums von $f_{KM} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$ auf $f_{KM} = 0,5 \text{ L min}^{-1}$ von $S_j = 0,73$ und $S_j = 0,50$ reduziert. Der Grund für die Reduktion der Stromdichtespreizung ist in einer Veränderung der Temperaturverteilung zu sehen. Wie im vorhergehenden Abschnitt anhand von Abbildung 5.13 erläutert wird, steigt die Temperaturdifferenz über der aktiven Fläche bei Reduktion des Kühlmedienstroms an. Die Zunahme der Temperatur über der Zellfläche von oben nach unten kann im Betrieb mit synthetischem Reformat und Luft den Einfluss der Abnahme der H_2 -Konzentration und der Zunahme der CO -Konzentration auf die lokale Zelleistung kompensieren. Damit sich ein reduzierter Kühlvolumenstrom auch auf eine Veränderung der Stromdichteverteilung auswirken kann, müssen allerdings mehrere Voraussetzungen erfüllt sein: Zum einen muss die Stromdichte und damit die Wärmeproduktion in der aktiven Fläche groß genug sein, um eine ausreichend große Temperaturdifferenz zwischen Kühlmedium-Einlass und -Auslass hervorzurufen (vergl. Abbildung 5.13). Zum anderen muss der Einfluss der Anodenseite dominant sein. Dies ist bei einer Anodenstöchiometrie von $\lambda_A = 1,2$ der Fall, bei $\lambda_A = 2$ nicht (vergl. Abschnitt 5.2.2). Zu berücksichtigen ist jedoch, dass auch die mittlere Temperatur bei Reduktion des Kühlvolumenstroms ansteigt. Auch dies hat einen Einfluss auf die Stromdichteverteilung im Reformatbetrieb. Die Temperatursteigerung liegt jedoch nur bei 3,4 K.

Der Einfluss des Temperaturniveaus auf die Stromdichteverteilung zeigt sich in Abbildung 5.14 b). In dieser Darstellung ist die Stromdichteverteilung aus verschiedenen Stackexperimenten im Betrieb mit synthetischem Reformat und Luft bei einer Anodenstöchiometrie von $\lambda_A = 1,2$ in Abhängigkeit von der Kühlmedium-einlasstemperatur dargestellt. Die Spreizung der Stromdichte bei $T_{KM, \text{ein}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ streut bei den drei Versuche zwischen $S_j = 0,74$ und $S_j = 0,85$. Bei Absenken der Kühlmediumeinlasstemperatur auf $T_{KM, \text{ein}} = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht sich die Stromdichtespreizung auf $S_j = 1,25$. Eine Erhöhung der Temperatur auf $T_{KM, \text{ein}} = 180 \text{ }^\circ\text{C}$ hingegen senkt die Spreizung auf $S_j = 0,6$ bis $S_j = 0,64$. Eine Erklärung für dieses Verhalten liegt in der Temperaturabhängigkeit der CO -Vergiftung (vergl. Abschnitt 4.1). Der negative Einfluss der CO -Konzentration auf die Leistung nimmt mit sinkender Temperatur überproportional zu (vergleiche Abbildung 4.8 in Abschnitt 4.5). Der Leistungsverlust aufgrund steigender CO -Konzentration ist eine der Komponenten, die zur Ausprägung eines Gradienten der lokalen Stromdichte über der Zellfläche beitragen. Bei hoher Zelltemperatur ist dessen Anteil klein, was zu einer vergleichsweise niedrigen Stromdichtespreizung führt. Mit sinkender Zelltemperatur wird der Einfluss des CO jedoch immer größer. Konsequenz ist die mit $S_j = 1,25$ sehr hohe Spreizung der Stromdichteverteilung bei $T_{KM, \text{ein}} = 140 \text{ }^\circ\text{C}$.

Die Betrachtung zeigt, dass das Wärmemanagement im Reformatbetrieb einen messbaren Einfluss auf die Stromdichteverteilung hat. Die von oben nach unten steigende Temperatur kann dabei, wie in [12] bereits vorgeschlagen, durch Parallelführung von Anodengasstrom und Kühlmedium zur Homogenisierung der Stromdichteverteilung über der aktiven Fläche genutzt werden.

5.4 Fazit: Ortsaufgelöste Leistungsanalyse

Durch die Abreicherung von H_2 und O_2 über der aktiven Fläche der Zellen eines Brennstoffzellen-Stacks ergibt sich zwangsläufig ein Konzentrationsgradient von H_2 und O_2 über der aktiven Fläche. Eine vollständige Homogenisierung der Gaszusammensetzung über der aktiven Fläche ist (wie in Abschnitt 5.1 erläutert) in Stacks mit Kanalfowfields, in denen die Gase über der aktiven Fläche verteilt werden, nicht möglich. Die lokal unterschiedliche Gaskonzentration zeigt sich in einer inhomogenen Stromdichteverteilung. Der Grad der Inhomogenität, hier in Form der Stromdichtespreizung ausgedrückt, variiert dabei mit den Betriebsbedingungen.

In Abschnitt 5.2.1 wurde gezeigt, dass die Stromdichteverteilung im Betrieb mit H_2 und Luft im Wesentlichen von der Kathodenstöchiometrie abhängt. Die Verringerung des Konzentrationsgradienten durch Erhöhen der Stöchiometrie führt zu einer Homogenisierung der Stromdichteverteilung über der aktiven Fläche. Ausgehend von der Spreizung bei einer Kathodenstöchiometrie von $\lambda_K = 2$ führt ein Absenken der Stöchiometrie auf $\lambda_K = 1,2$ dazu, dass sich die Spreizung mehr als verdoppelt. Durch ein Anheben der Stöchiometrie auf $\lambda_K = 4$ wird die Spreizung um ca. 45 % reduziert. Im Betrieb mit Reformat und Luft hat auch die Abreicherung auf der Anodenseite einen Einfluss auf die Stromdichteverteilung über der aktiven Fläche. In Abschnitt 5.2.2 wird gezeigt, wie die Stromdichteverteilung von der Variation der Kathodenstöchiometrie und der Eingangskonzentration abhängt. Insgesamt wird deutlich, dass eine Homogenisierung der Stromdichteverteilung über die Erhöhung der Stöchiometrie möglich ist. Dies ist jedoch hinsichtlich des Wirkungsgrads eines Gesamtsystems ungünstig. Die Erhöhung der Kathodenstöchiometrie erfordert eine größere Kompressionsleistung. Eine höhere Anodenstöchiometrie hat einen geringeren Gasnutzungs-Wirkungsgrad zur Folge.

Im Betrieb mit Reformat und Luft gibt es jedoch auch unabhängig von der Stöchiometrie Möglichkeiten, die Stromdichteverteilung zu homogenisieren. Zum einen kann durch die Variation der Strömungsführung der Gase relativ zueinander der Einfluss der Abreicherung beider Seiten auf die Stromdichteverteilung gegenseitig kompensiert werden. Dies wurde im Betrieb in Gleich- und Gegenstrom von Anode und Kathoden gezeigt. Dabei konnte die Stromdichtespreizung ohne negativen Einfluss auf die globale Leistungscharakteristik um 33 % reduziert werden.

Eine weitere Möglichkeit bietet sich über die Einstellung des Gradienten des Temperaturprofils und die Wahl des Temperaturniveaus. Ein hoher Temperaturgradient, beispielsweise bei hoher mittlerer Stromdichte bei gleichzeitig niedrigem Kühlmedienstrom, kann die Spreizung der Stromdichte um ebenfalls etwa 1/3 reduzieren. Gleichzeitig verbessert sich aufgrund des insgesamt erhöhten Temperaturniveaus die mittlere Zellspannung des Stacks. Bei der Variation des Temperaturniveaus darf allerdings nicht der starke Einfluss der Temperatur auf die Alterung ignoriert werden. Dies ist unter anderem Gegenstand des nächsten Kapitels. Das Wärmemanagement sollte aber bei der Homogenisierung der Stromdichteverteilung mit einbezogen werden.

Es gibt also im Betrieb mit Reformat und Luft mehrere Möglichkeiten trotz der aus niedriger Stöchiometrie, die in Hinblick auf einen möglichst hohen Systemwirkungsgrad wünschenswert ist, resultierenden Konzentrationsgradienten über der aktiven Zellfläche eine Homogenisierung der Stromdichteverteilung über der aktiven Fläche zu erreichen.

6 Der Einfluss der Betriebsführung auf die Alterung

Neben der Leistung von Brennstoffzellen ist eine lange Lebensdauer für ihren wirtschaftlichen Betrieb essentiell. Die Alterung von Brennstoffzellen ist stark von den eingesetzten Materialien abhängig. Darüber hinaus bestimmen aber auch die Betriebsbedingungen das Alterungsverhalten von Brennstoffzellen. Als ein wesentlicher Einflussfaktor wurde in der Literatur bereits die Betriebstemperatur herausgearbeitet (vergl. Abschnitt 2.5.5). In dieser Arbeit wird darüber hinaus auch der Einfluss des eingesetzten Brenngases (H_2 und Reformat) untersucht. Ein besonderer Fokus liegt aber auf der Abhängigkeit der Alterung von der Strömungs-führung über der aktiven Fläche der einzelnen Zellen. Durch Stromdichteverteilungs-messungen über der Zeit konnte über der aktiven Zellfläche lokal unterschiedliche Alterung nachgewiesen werden.

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der Untersuchung des Einflusses der Betriebsführung auf die Alterung von Brennstoffzellen-Stacks präsentiert. Basis für die Untersuchung ist die Analyse von sechs Langzeitversuchen von 5-Zellen-Shortstacks (siehe Anhang 9.4.1). Um den Einfluss von Material und Produktion der MEAs dabei soweit wie möglich auszuschließen, wurden für die Versuche nur Celtec[®]-P1000-MEAs einer einzigen Charge aus dem Jahr 2009 verwendet. Dass dadurch die absoluten Alterungsraten über denen von danach produzierten MEAs liegen können, wird dabei in Kauf genommen.

Eine detaillierte Untersuchung der lokalen Alterung in Brennstoffzellen wurde im Anschluss mit Hilfe zweier Modellversuche mit einer langen Einzelzelle durchgeführt.

6.1 Messung der Alterung

Die graduelle Leistungsminderung von Brennstoffzellen kann auf verschiedene Arten bestimmt werden. Dabei wird die Veränderung der elektrischen Leistung über der Zeit gemessen. Dies kann durch Messung der Zellspannung bei gleichbleibender Stromdichte, durch Messung der Stromdichte bei konstanter Spannung oder durch Messung des Widerstands erfolgen. Grundsätzlich muss bei der Messung von Alterung berücksichtigt werden, dass die ermittelten Alterungsraten von den Betriebsbedingungen zum Zeitpunkt der Messung abhängen.

Deutlich wird dies beim Blick auf Abbildung 6.1, in der Polarisationskurven eines Stacks (StackII-2012-2) zu Beginn (BOL) und zum Ende (EOL) eines Langzeitversuchs dargestellt sind. Die Kurven wurden sowohl im Betrieb mit H_2 als auch im Betrieb mit synthetischem Reformat aufgenommen. Die Differenz der Zellspannung zu Anfang und Ende des Betriebs geteilt durch die Betriebsdauer wird übli-

cherweise als Alterungsrate angegeben. Die Betriebsdauer zwischen den zu Beginn und am Ende gemessenen Polarisationskurven lag bei etwa 1000 h.

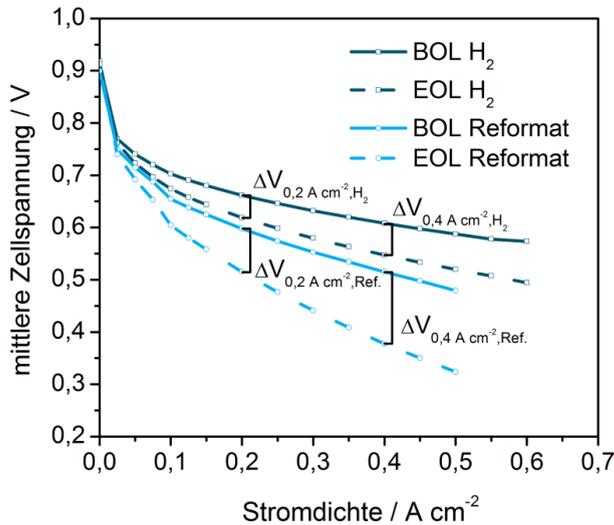


Abbildung 6.1: Polarisationskurven StackII-2012-2 ($T_{KM, ein} = 160\text{ °C}$, $f_{KM} = 1.5\text{ L min}^{-1}$)

In Abbildung 6.1 ist die Zellspannungsdifferenz an vier verschiedenen Stellen eingezeichnet. Es wird deutlich, dass die Zellspannungsdifferenz: (i) mit der angelegten Stromdichte und (ii) durch den Wechsel von H_2 auf synthetisches Reformat steigt. Auf Basis der vier ermittelten Zellspannungsdifferenzen lassen sich also vier verschiedene Alterungsraten für dieselbe zu Grunde liegende physische Alterung des Stacks angeben. Diese sind in Tabelle 6.1 dargestellt.

Tabelle 6.1: Alterungsraten StackII-2012-2

	H_2	synth. Reformat
$0,2\text{ A cm}^{-2}$	$43\text{ }\mu\text{V h}^{-1}$	$83\text{ }\mu\text{V h}^{-1}$
$0,4\text{ A cm}^{-2}$	$61\text{ }\mu\text{V h}^{-1}$	$138\text{ }\mu\text{V h}^{-1}$

Die Bandbreite der Alterungsraten reicht hier von $43\text{ }\mu\text{V h}^{-1}$ bis $138\text{ }\mu\text{V h}^{-1}$. Ein Grund für die unterschiedliche Höhe der ermittelten Alterungsraten ist, dass die verschiedenen Alterungsmechanismen unterschiedliche Wirkung auf die Entwicklung der Widerstände der Brennstoffzelle haben. Und die Höhe dieses Widerstands ist auf unterschiedliche Weise abhängig von den Betriebsbedingungen. Der Ohm'sche Widerstand der Zelle ist laut Definition beispielsweise stromdichteunabhängig. Das bedeutet, dass der hervorgerufene Spannungsabfall linear mit der

Stromstärke zunimmt. Eine Alterungsrate, die bei hoher Stromdichte gemessen wird, ist in diesem Fall folglich höher als eine, die bei niedriger Stromdichte gemessen wird. Das Beispiel macht deutlich, dass für die Beschreibung derselben Zellalterung beliebig viele Alterungsraten angegeben werden können. Es ist also unverzichtbar, bei der Bewertung verschiedener Alterungsraten die Betriebsbedingungen, bei denen sie gemessen wurden, zu berücksichtigen.

Der Vorteil der Bestimmung der Alterung aus dem Vergleich von Polarisationskurven besteht darin, dass die Alterung an beliebigen Betriebspunkten bestimmt werden kann. Unabhängig von den Betriebsbedingungen der Dauerversuche werden deshalb zu Beginn und zum Ende der durchgeführten Langzeitversuche Polarisationskurven unter Referenzbedingungen aufgenommen. In dieser Arbeit wird der Betrieb mit H_2 und Luft bei 160 °C und einer Stöchiometrie von $\lambda_{A/K} = 2/2$ als Referenz definiert. Dadurch lässt sich die physische Alterung verschieden betriebener Stacks miteinander vergleichen. Nachteilig ist, dass bei Bestimmung der Alterung auf Basis von Daten, die zu Beginn und Ende eines Versuchs gemessen werden, keine Aussagen über den Alterungsverlauf möglich sind.

Zur detaillierteren Verfolgung des Alterungsverlaufs wird deshalb häufig die Zellspannungsentwicklung über der Zeit angegeben. Der Nachteil hier ist jedoch die mangelnde Vergleichbarkeit. Eine aus dem Zellspannungsverlauf ermittelte Alterungsrate lässt sich nur mit einer bei denselben Betriebsbedingungen ermittelten Alterungsrate eines anderen Stacks vergleichen. Der direkte Vergleich der Alterungsrate unterschiedlich betriebener Stacks ist auf diese Weise nicht möglich.

In Abbildung 6.2 ist der Zellspannungsverlauf von StackII-2012-2 dargestellt. Nach Einfahrzeit und Charakterisierung zu Beginn des Lebensdauerversuchs wurde er über 1000 Betriebsstunden mit synthetischem Reformat und Luft im Gegenstrom betrieben ($j = 0,4\text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2/2$, $T_{KM, \text{ein}} = 160\text{ °C}$, $f_{KM} = 1.5\text{ L min}^{-1}$). Zum Versuchsende wurde ebenfalls eine umfangreiche elektrochemische Charakterisierung bestehend aus der Aufnahme von U-j-Kennlinien und Impedanzspektren durchgeführt.

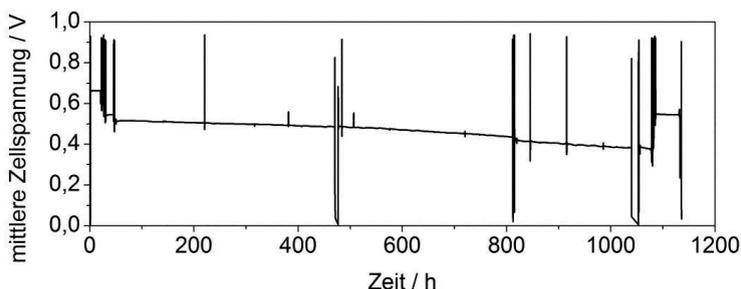


Abbildung 6.2: Zellspannungsverlauf StackII-2012-2 (synth. Reformat / Luft, $j = 0,4\text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2/2$, $T_{KM, \text{ein}} = 160\text{ °C}$, $f_{KM} = 1.5\text{ L min}^{-1}$, Gegenstrom)

Durch die Darstellung der Zellspannung über der Zeit wird deutlich, dass der Stack während der Betriebszeit dreimal für mehrere Stunden - und damit verbunden mit einem deutlichen Temperaturabfall - ausgefallen ist. Der erste Ausfall für 6 h nach 470 Betriebsstunden hatte keinen Einfluss auf die Leistung (abgesehen von einer kurzfristigen Leistungssteigerung). In Folge des zweiten Ausfalls nach 807 Betriebsstunden ist die mittlere Zellspannung sprunghaft und irreversibel um 20 mV abgefallen. Der letzte Ausfall nach 1040 h hatte wiederum keinen bleibenden Einfluss auf die Leistung. Der Alterungsverlauf war dabei insgesamt weitgehend linear, wobei die Steigung in den drei Bereichen unterschiedlich hoch war.

Eine dritte Möglichkeit, die Zellalterung zu beschreiben, ist die Angabe der Widerstandsänderung über der Zeit, die beispielsweise durch Aufnahme von Impedanzspektren während der Versuchslaufzeit gemessen werden kann. Auch hier gilt es jedoch zu beachten, dass die verschiedenen Widerstandskomponenten unterschiedlich hohe Abhängigkeiten von den Betriebsbedingungen aufweisen. Während des Betriebs von StackII-2012-2 wurden zu verschiedenen Zeitpunkten Impedanzspektren aufgenommen. Der aus den Spektren abgelesene Ohm'sche Widerstand des 5-zelligen Stapels ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Die Auftragung des Ohm'schen Widerstands über der Zeit weist einen linearen Verlauf über den gesamten Zeitraum auf.

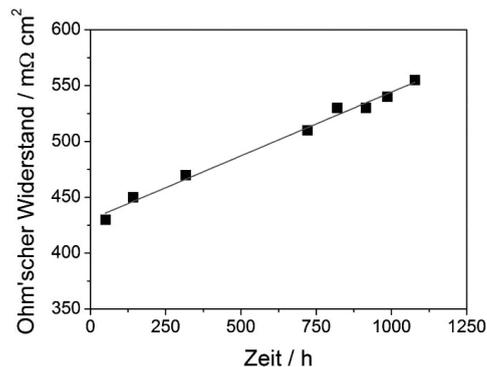


Abbildung 6.3: Ohm'scher Widerstand StackII-2012-2 (synth. Reformat / Luft, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2/2$, $T_{KM, \text{ein}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $f_{KM} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$, Gegenstrom)

In der Erhöhung des Ohm'schen Widerstands zeigt sich eine Verschlechterung der protonischen Leitfähigkeit des Elektrolyten, da die protonische Leitfähigkeit in der Regel den Ohm'schen Widerstand dominiert [7] (S. 122).

Um den durch einen Anstieg des Ohm'schen Widerstands hervorgerufenen Zellspannungsverlust zum insgesamt gemessenen Zellspannungsverlust ins Verhältnis setzen zu können, kann der Anstieg der Ohm'schen Überspannung in Abhängigkeit von der Betriebsstromdichte berechnet werden. In Abbildung 6.4 sind

der gemessene Zellspannungsverlust sowie der Spannungsverlust aufgrund des Anstiegs des Ohm'schen Widerstands bei $0,4 \text{ A cm}^{-2}$ über der Zeit aufgetragen. Für die Darstellung wurde die Differenz zwischen der maximalen mittleren Zellspannung zu Beginn des Versuchs von 515 mV und der mittleren Zellspannung im Versuchsverlauf alle 50 Betriebsstunden berechnet und aufgetragen. Die Alterungsrate ist innerhalb dreier Bereiche nahezu konstant. Im ersten Bereich bis 550 h liegt sie bei $76 \mu\text{V h}^{-1}$, im zweiten Bereich bis 800 h bei $155 \mu\text{V h}^{-1}$ und im dritten Bereich nach dem bereits beschriebenen, durch einen Ausfall verursachten Zellspannungssprung, bei $182 \mu\text{V h}^{-1}$.

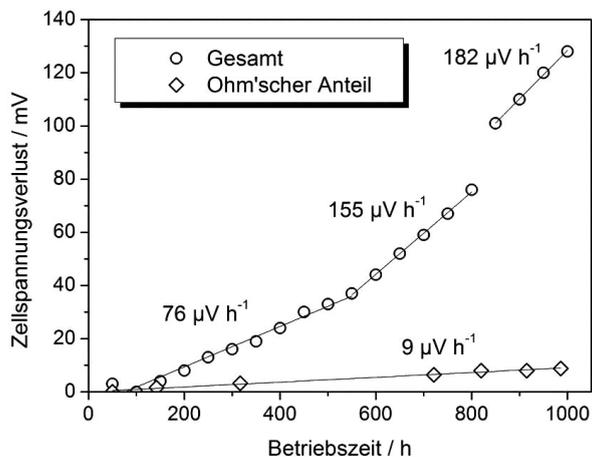


Abbildung 6.4: Zellspannungsverlust StackII-2012-2 (synth. Reformat / Luft, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2/2$, $T_{KM,ein} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$, Gegenstrom)

Die gemeinsame Betrachtung von Zellspannungs- und Widerstandsänderung über der Zeit macht in diesem Fall deutlich, dass der Zellspannungsverlust aufgrund des Anstiegs des Ohm'schen Widerstands nur einen sehr kleinen Teil des Gesamtverlustes an Zellspannung ausmacht. Über die ersten 550 Betriebsstunden liegt er nur bei etwa 12 %, danach sogar unter 6 %. Diese Untersuchung lässt den Schluss zu, dass die Hauptursache für den beobachteten Zellspannungsverlust im Reformatbetrieb nicht in der Degradation des Elektrolyten, sondern in der Degradation der Elektroden liegt.

Die vorangegangene Analyse macht deutlich, dass die verschiedenen Methoden zur Messung der Alterung unterschiedliche Vor- und Nachteile haben. Die Kombination verschiedener Methoden kann jedoch zur umfassenden Charakterisierung des Alterungsverhaltens herangezogen werden. In der folgenden Untersuchung werden die verschiedenen Methoden zur Messung der Alterung ebenfalls fallorientiert in Kombination angewandt.

6.2 Der Einfluss der Temperatur auf die Alterung

Neben ihrem positiven Einfluss auf die Zellspannung hat die Temperatur auch einen großen Effekt auf die Alterungsrate (vergleiche Abschnitt 2.5.5). Um zu untersuchen, wie groß der Temperatureinfluss auf die Stacklebensdauer im Reformatbetrieb ist, wurden Dauerversuche bei unterschiedlich hoher Betriebstemperatur durchgeführt. In Abbildung 6.5 wird die Entwicklung der mittleren Zellspannung zweier Stacks über der Versuchsdauer dargestellt. Beide Versuche wurden im Betrieb mit synthetischem Reformat bei konstanter Stromdichte von $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$ und konstanter Stöchiometrie von $\lambda_{A/K} = 1,2/2$ durchgeführt. Variiert wurde zwischen beiden Versuchen nur die Kühlmedium-Einlasstemperatur $T_{\text{KM,ein}}$, wohingegen der Kühlmedienstrom konstant bei $f_{\text{KM}} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$ gehalten wurde.

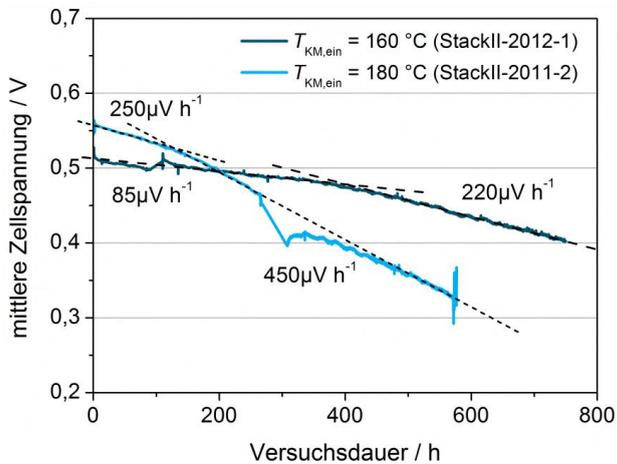


Abbildung 6.5: Alterung bei unterschiedlicher Temperatur (synth. Reformat / Luft, Gleichstrom, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2/2$, $f_{\text{KM}} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$, $t = 0 \text{ h}$ entspricht Beginn des Betriebs mit Reformat)

Beide Stacks wurden zunächst auf $T = 160 \text{ °C}$ aufgeheizt und anschließend bis zu 24 h mit H_2 und Luft betrieben. Danach wurden die Stacks sowohl im Betrieb mit H_2 und Luft als auch im Betrieb mit synthetischem Reformat und Luft elektrochemisch charakterisiert. Ab etwa 30 Betriebsstunden wurden beide Stacks unter den für den Dauerversuch vorgesehenen Betriebsbedingungen betrieben. In Abbildung 6.5 ist ausschließlich dieser Teil des Betriebs dargestellt. Als Beginn der Versuchsdauer wurde dabei der Zeitpunkt definiert, ab dem die vorgesehenen Betriebsbedingungen herrschten. Einfahrprozedur und BOL-Charakterisierung sind dementsprechend in Abbildung 6.5 nicht dargestellt. Außerdem werden kurze Ausfälle und Schwankungen aufgrund von Abweichung von den Betriebsbedingungen ebenfalls nicht dargestellt. Beispiel hierfür ist die Kalibrierung der Stromdichte-

messplatine bei offener Klemmspannung. Wie am stetigen Verlauf der mittleren Zellspannung zu sehen, haben diese kurzen Unterbrechungen des stationären Betriebs keinen Einfluss auf die Zellspannungsentwicklung.

Beim Betrieb beider Stacks gab es während der Versuchszeit jeweils einen Ausfall des Teststandes. Im Betrieb von StackII-2012-1 fiel der Teststand nach etwa 95 h Versuchsdauer aus. Nach einer Betriebsunterbrechung von 15 h lag die mittlere Zellspannung etwa 10 mV höher als vor dem Ausfall. Im Falle von StackII-2011-2 war der Ausfall schwerwiegender. Aufgrund eines Ausfalls der Last nach einer Versuchsdauer von etwa 265 h wurde der Stack über 24 h bei OCV (Kohlenstoffkorrosion, siehe Abschnitt 2.5.5) betrieben. Im Anschluss daran wurde die Last stufenweise wieder auf ihren Sollwert erhöht. Die Folge war ein kurzfristiger Zellspannungsverlust von 50 mV gefolgt von einem leichten Anstieg der Zellspannung in den nächsten 30 h um etwa 15 mV. In den darauf folgenden 100 h bis 150 h lag die Alterungsrate unter der vor dem Ausfall bis sie schließlich etwa 100 h vor Ende des Versuchs wieder auf ihrem ursprünglichen Niveau lag.

Der Alterungsverlauf beider Stacks weist innerhalb verschiedener Abschnitte einen näherungsweise linearen Verlauf auf. Zur Verdeutlichung des stufenweise linearen Alterungsverlaufs wurde der Trend der Zellspannung mit grob gestrichelten Linien für StackII-2012-1 (160 °C) und fein gestrichelten Linien für StackII-2011-2 (180 °C) in Abbildung 6.5 nachgezeichnet.

Der Zellspannungsverlust des bei $T_{\text{KM,ein}} = 160$ °C betriebenen StackII-2012-1 lag bis zu einer Versuchsdauer von etwa 400 h bei $85 \mu\text{V h}^{-1}$. Im Laufe einer Übergangsphase von 50 h bis 100 h stieg die Alterungsrate dann auf etwa $220 \mu\text{V h}^{-1}$ an und blieb bis zum Versuchsende auf diesem Niveau. Beim mit einer Kühlmedieinlasstemperatur von $T_{\text{KM,ein}} = 180$ °C betriebenen StackII-2011-2 setzte die Alterung direkt mit einer Rate von $250 \mu\text{V h}^{-1}$ ein, um bereits nach wenig mehr als 100 h Versuchsdauer auf $450 \mu\text{V h}^{-1}$ zu steigen. Die Alterungsrate bei $T_{\text{KM,ein}} = 180$ °C war nicht nur während beider Alterungsphasen deutlich höher als bei $T_{\text{KM,ein}} = 160$ °C, die Phase der beschleunigten Alterung setzte auch viel früher ein. Die hohe Alterungsrate im mit $T_{\text{KM,ein}} = 180$ °C betriebenen Stack führte dazu, dass bereits nach etwa 200 h die gemessene mittlere Zellspannung unter die Zellspannung des mit $T_{\text{KM,ein}} = 160$ °C betriebenen Stacks fiel. Der anfängliche Leistungsvorteil aufgrund der erhöhten Betriebstemperatur war demnach bereits nach kurzer Zeit nicht mehr vorhanden.

Eine hohe Stacktemperatur führt auch im Stillstand zu hoher Alterung. Dies wurde im Rahmen eines Langzeitversuchs mit StackII-2011-3 gezeigt. Der Zellspannungsverlauf ist in Abbildung 6.6 hellblau dargestellt. Dabei sind die kurzen Zeiten, an denen er bei Referenzbetriebsbedingungen (H_2/Luft , $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{\text{A/K}} = 2/2$, $T_{\text{KM,ein}} = 160$ °C, $f_{\text{KM}} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$) betrieben wurde, schwarz hervorgehoben und durch gepunktete Linien verbunden.

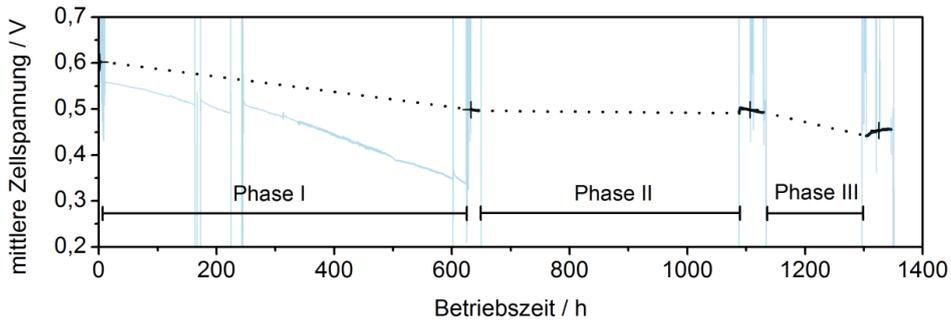


Abbildung 6.6: Alterung von StackII-2011-3 in verschiedenen Betriebsphasen, schwarz hervorgehoben ist der Zellspannungverlauf unter Referenzbedingungen (H_2/Luft , $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{\text{A/K}} = 2/2$, $T_{\text{KM,ein}} = 160 \text{ °C}$, $f_{\text{KM}} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$). Die Messpunkte für die Bestimmung der Alterung sind mit „+“ markiert

Zunächst wurde der Stack in Phase I im Gegenstrom (zum Vergleich Gegenstrom-Gleichstrom siehe Abschnitt 6.4) mit synthetischem Reformat und Luft bei $T_{\text{KM,ein}} = 180 \text{ °C}$, $\lambda_{\text{A/K}} = 1,2/2$ und $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$ über etwa 600 h betrieben. Zu Beginn von Phase II wurde der Stack mit Stickstoff gespült, auf Umgebungstemperatur gekühlt und anschließend für 450 h bei Raumtemperatur gehalten. Am Ende von Phase II wurde der Stack wieder aufgeheizt und elektrochemisch bei Referenzbedingungen charakterisiert. Vor Beginn von Phase III wurde die Kühlmedieinlasstemperatur auf $T_{\text{KM,ein}} = 180 \text{ °C}$ angehoben, die Last abgeschaltet und der Stack mit N_2 gespült. Im Verlauf von Phase III wurde der Stack dann für 170 h ohne Last und Reaktandenversorgung gehalten. Zum Abschluss wurde der Stack noch einmal unter Referenzbedingungen betrieben. Wegen der zunächst noch ansteigenden Zellspannung (Rückbefeuchtung, vergl. Abschnitt 6.7) wurde die abschließende elektrochemische Charakterisierung erst nach einer Zeit von 24 h durchgeführt. Der durchgeführte Versuch ermöglicht den Vergleich der Alterung in drei verschiedenen Betriebszuständen.

In Phase I wurde der Stack unter Systembedingungen betrieben, allerdings bei erhöhter Temperatur, um die Alterung zu beschleunigen. In Phase II wurde die Alterung bei Raumtemperatur untersucht und in Phase III im Stillstand bei Betriebstemperatur, die ebenfalls mit $T_{\text{KM,ein}} = 180 \text{ °C}$ zur Beschleunigung der alterungsbedingten Veränderung hoch gewählt wurde. Die in Tabelle 6.2 gezeigten Alterungsraten machen sehr deutlich, dass Stacks unabhängig von der Tatsache, ob sie mit Brenngas versorgt werden und eine Last angelegt ist, altern. Gleichzeitig wird auch hier klar, dass diese Alterung sehr stark von der Stacktemperatur abhängig ist. Bei Raumtemperatur war im Stillstand nur eine sehr geringe Alterung zu beobachten, wohingegen die Alterung im Stillstand bei nahezu 180 °C Stacktemperatur sogar höher war, als im Betrieb. Bei diesem Vergleich muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Alterungsrate der Stacks auch unter gleichblei-

benden Betriebsbedingungen mit der Zeit ansteigt, wie beispielsweise anhand der beiden Stacks in Abbildung 6.5 gezeigt.

Tabelle 6.2: Alterung in den verschiedenen Betriebsphasen, Alterung gemessen unter Referenzbetriebsbedingungen (H_2/Luft , $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{\text{A/K}} = 2/2$, $T_{\text{KM,ein}} = 160 \text{ °C}$, $f_{\text{KM}} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$)

	ΔU	Δt	Alterungsrate
Phase I: Zellbetrieb 180°C, Reformat	103 mV	630 h	163 $\mu\text{V h}^{-1}$
Phase II: Stillstand Raumtemperatur	1 mV	450 h	2 $\mu\text{V h}^{-1}$
Phase III: Stillstand 180°C	45 mV	170 h	265 $\mu\text{V h}^{-1}$

Die Konsequenz, die sich daraus ergibt, ist, dass eine Temperaturabsenkung in Stillstandszeiten in Hinblick auf eine möglichst lange Lebensdauer sinnvoll ist.

6.3 Der Einfluss des Reformatbetriebs auf die Alterung

In Tabelle 9.2 (Stack-Alterungsraten aus der Literatur, Abschnitt 9.1.2) liegt die im Reformatbetrieb gemessene Alterungsrate über den mit H_2/Luft gemessenen Alterungsraten. Die Stacktests wurden allerdings von verschiedenen Arbeitsgruppen an verschiedenen Stacks und unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen durchgeführt. Schon allein die Tatsache, dass die Tests bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen durchgeführt wurden, lässt eine vergleichende Aussage über das Alterungsverhalten nicht zu. Für die Beurteilung der Lebensdauer eines mit Dieselreformat betriebenen Systems ist jedoch wichtig, den Einfluss der Wahl des Brenngases auf das Alterungsverhalten zu kennen. Deshalb wurden zwei Dauerversuche mit Shortstacks, einmal mit H_2 und Luft, einmal mit Reformat und Luft, durchgeführt. In Abbildung 6.7 ist der Zellspannungsverlauf dieser beiden Stacks dargestellt. Beide wurden für etwa 1000 h betrieben. Kühlmediumtemperatur und Volumenstrom waren in beiden Fällen gleich und betragen $T_{\text{KM,ein}} = 160 \text{ °C}$ und $f_{\text{KM}} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$.

Im Falle von StackII-2010-2 wurden bereits wenige Stunden nach dem Anfahren die für den Dauerversuch vorgesehenen Betriebsbedingungen eingestellt. Der Stack wurde mit H_2 und Luft im Gleichstrom bei einer Stöchiometrie von $\lambda_{\text{A/K}} = 2 / 2$ und einer angelegten mittleren Stromdichte von $j = 0,45 \text{ A cm}^{-2}$ betrie-

ben⁴. Unterbrochen wurde der kontinuierliche Betrieb nur von der wöchentlichen Aufnahme von Polarisationskurven und einem Teststandsausfall für etwa 24 h zum Ende der Messzeit, der aber keinen negativen Einfluss auf die Stackleistung hatte.

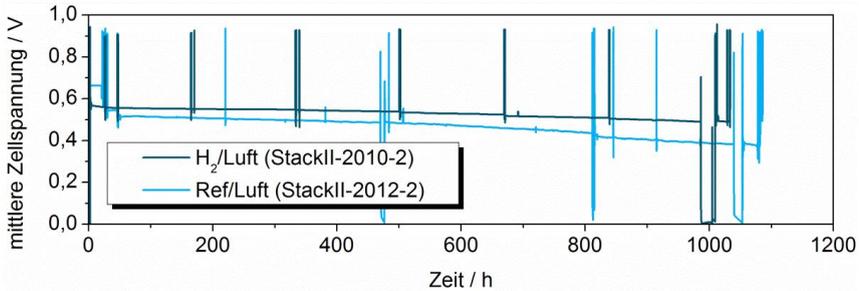


Abbildung 6.7: Stackbetrieb mit verschiedenen Gasmischungen, Zellspannungsverlauf über der Zeit (H_2/Luft : $j = 0,45 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{\text{A/K}} = 2/2$; Ref/Luft : $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{\text{A/K}} = 1,2/2$; beide: $T_{\text{KM,ein}} = 160 \text{ °C}$, $f_{\text{KM}} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$)

StackII-2012-2 wurde mit synthetischem Reformat und Luft im Gegenstrom bei einer Stöchiometrie von $\lambda_{\text{A/K}} = 1,2 / 2$ und einer angelegten mittleren Stromdichte von $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$ betrieben. Der Vergleich des Betriebs mit H_2 im Gleichstrom und Reformat im Gegenstrom ist insofern sinnvoll, da die Betriebsbedingungen sich so hinsichtlich der Spreizung der Stromdichteverteilung am ähnlichsten sind (vergleiche Abschnitt 5.2). Der detaillierte Betriebsverlauf von StackII-2012-2 wurde bereits in Abschnitt 6.1 beschrieben. Der Vergleich des Verlaufs beider Kurven zeigt, dass die nominale Alterung während des Betriebs der beiden Stacks unterschiedlich groß war. Im Betrieb mit synthetischem Reformat und Luft sank die Zellspannung schneller als im Betrieb mit H_2 und Luft.

Wie zuvor bereits erläutert, ist der unterschiedliche Verlauf unter verschiedenen Betriebsbedingungen allerdings noch kein Anzeichen für eine unterschiedlich stark ausgeprägte physische Alterung des Stacks. Deshalb wurde die Stackleistung zu Beginn und Ende der Dauerversuche unter den im vorherigen Abschnitt definierten Referenzbedingungen (H_2/Luft , $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{\text{A/K}} = 2/2$, $T_{\text{KM,ein}} = 160 \text{ °C}$, $f_{\text{KM}} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$) gemessen. Die Zellspannungen an diesem Betriebspunkt wurden aus Polarisationskurven abgelesen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.3 angegeben.

⁴ Die Tatsache, dass der mit H_2 und Luft betriebene Stack bei einer Anodenstöchiometrie von $\lambda_{\text{A}} = 2$ anstelle von $\lambda_{\text{A}} = 1,2$ betrieben wurde, wird als vernachlässigbar angesehen. Im Wasserstoffbetrieb ist erst bei sehr niedrigen Stöchiometrien deutlich unter $\lambda_{\text{A}} = 1,2$ ein Einfluss auf die Leistung zu beobachten.

Tabelle 6.3: Stackbetrieb mit verschiedenen Gasgemischen, Alterung gemessen unter Referenzbetriebsbedingungen (H_2/Luft , $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{\text{A/K}} = 2/2$, $T_{\text{KM, ein}} = 160 \text{ °C}$, $f_{\text{KM}} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$)

	ΔU	Δt	Alterungsrate
StackII-2010-2 (H_2/Luft)	63 mV	1007 h	$63 \mu\text{V h}^{-1}$
StackII-2012-2 (synth. Ref./Luft)	62 mV	1060 h	$59 \mu\text{V h}^{-1}$

Dabei wird deutlich, dass die Alterung, gemessen unter Referenzbedingungen, bei beiden Versuchen ähnlich hoch war. Die Präsenz von CO oder den anderen Reformatbestandteilen führt demnach nicht zu einer im Gegensatz zum Betrieb mit H_2 beschleunigten Alterung. Der Zellspannungsverlust, der beim Wechsel der Versorgung der Anode von reinem H_2 hin zu synthetischem Reformat beobachtet wird, wird allerdings mit voranschreitender Betriebsdauer größer. Dies deckt sich mit einem Ergebnis der Stackalterungsanalyse aus [18]. Dort wurde ebenfalls festgestellt, dass der Einfluss der Brenngaszusammensetzung auf die Leistung mit voranschreitender Alterung größer wurde. Die Tatsache, dass kein Einfluss der Brenngaszusammensetzung auf die physische Alterung von PEFC existiert, wurde auch in Langzeittests mit LT-PEFCs gezeigt [131].

6.4 Der Einfluss der Strömungsführung auf die Alterung

Die Analyse des stationären Betriebsverhaltens hat gezeigt, dass die Versorgung der Zellen mit synthetischem Reformat und Luft (bei $\lambda_{\text{A/K}} = 1,2/2$) im Gegenstrom zu einer homogeneren Stromdichteverteilung als im Gleichstrom führt (vergleiche Abschnitt 5.2.3). In Hinblick auf die Alterung stellt sich dabei die Frage, ob unterschiedlich hohe lokale Stromdichten zu unterschiedlich hoher lokaler Alterung führen und folglich zu einer Abhängigkeit der Alterungsrate von der Homogenität der Stromdichteverteilung. In [132] wird die Hypothese aufgestellt, dass überdurchschnittlich hohe lokale Alterung durch lokales Überschreiten einer kritischen Stromdichte hervorgerufen wird. Es wird eine Ausbreitung dieses Bereichs über der aktiven Fläche in Form einer Degradationswelle vermutet.

Zunächst wurde analysiert, inwiefern im Betrieb in Gleich- und Gegenstrom der Reaktanden unterschiedliches Alterungsverhalten beobachtet werden kann. Dazu wurden die Ergebnisse des Betriebs zweier Shortstacks, die im Dauerversuch mit synthetischem Reformat und Luft im Gleichstrom (StackII-2012-1) und im Gegenstrom (StackII-2012-2) versorgt wurden, verglichen. Die Versuchsbedingungen waren abgesehen von der Strömungsführung gleich. Beide Stacks wurden bei ei-

ner Kühlmedium-Eingangstemperatur von $T_{\text{KM,ein}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, einer mittleren Stromdichte von $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, einer Stöchiometrie von $\lambda_{\text{A/K}} = 1,2/2$ und einem Kühlmittelvolumenstrom von $f_{\text{KM}} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$ betrieben. Über einen Zeitraum von etwa 800 Betriebsstunden konnten beide Stacks ohne folgenschwere Teststandsausfälle bei konstanten Betriebsbedingungen beobachtet werden. Dazu wurden alle 20 Sekunden die Betriebsparameter und die Einzelzellspannungen protokolliert. Der Testablauf war in beiden Fällen gleich. Auf das bis zu 2 Stunden dauernde vorsichtige Aufheizen folgte eine kurze Einfahrzeit von 15-18 h bei reinem Wasserstoff und Luft. Danach wurden die Stacks unter H_2 und Luft bei $\lambda_{\text{A/K}} = 2/2$, unter synthetischem Reformat und Luft bei $\lambda_{\text{A/K}} = 2/2$ und unter synthetischem Reformat und Luft bei $\lambda_{\text{A/K}} = 1,2/2$ elektrochemisch charakterisiert. Dafür wurde jeweils eine Polarisationskurve aufgenommen, die Stromdichteverteilung bei $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$ gemessen und Impedanzspektroskopie am gesamten Stack und den Einzelzellen durchgeführt. Im Falle von StackII-2012-2, der im Gegenstrom betrieben wurde, erfolgte die Charakterisierung über zwei Tage. Bei StackII-2012-1 wurden alle Messungen an einem Tag ausgeführt. Der Dauerversuch konnte deshalb bei StackII-2012-1 nach etwa 30 Betriebsstunden starten, wohingegen er bei StackII-2012-2 erst nach etwa 50 Betriebsstunden gestartet werden konnte.

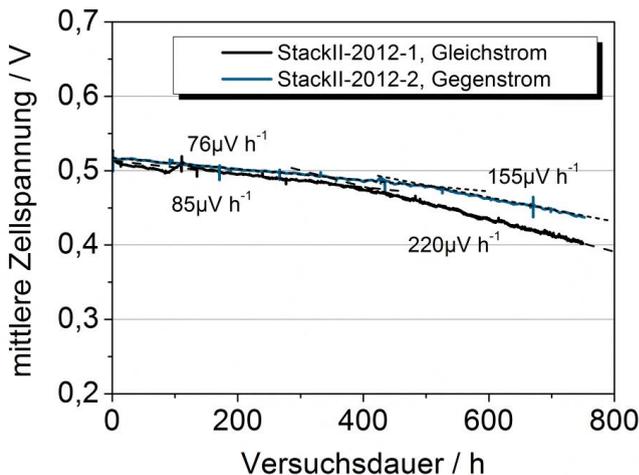


Abbildung 6.8: Alterung im stationären Betrieb (synth. Reformat / Luft, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{\text{A/K}} = 1,2/2$, $T_{\text{KM,ein}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $f_{\text{KM}} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$)

In Abbildung 6.8 ist der Verlauf der mittleren Zellspannung für beide Stacks über der Versuchsdauer dargestellt, deren Zählung nach Abschluss von Einfahrprozedur und BOL-Charakterisierung einsetzte. Dementsprechend sind in Abbildung 6.8 die ersten 30 Betriebsstunden von StackII-2012-1 und die ersten 50 Betriebsstunden von StackII-2012-2 nicht dargestellt. Außerdem werden wie zuvor kurze Aus-

fälle und Schwankungen aufgrund von Abweichung von den Betriebsbedingungen nicht dargestellt. Nur ein Ausfall des Teststands nach etwa 95 h Versuchsdauer von StackII-2012-1, der mit einer Betriebsunterbrechung von 15 h verbunden war, führte zu einem Anstieg der mittlere Zellspannung um etwa 10 mV. Der Alterungsverlauf beider Stacks weist, wie bereits bei erster Einführung der jeweiligen Ergebnisse in den Abschnitten 6.1 und 6.2 erwähnt, innerhalb verschiedener Abschnitte einen näherungsweise linearen Verlauf auf. Zur Verdeutlichung des stufenweise linearen Alterungsverlaufs wurde der Trend der Zellspannung mit gestrichelten Linien für StackII-2012-1 und gepunkteter Linie für StackII-2012-2 in Abbildung 6.8 nachgezeichnet.

Wie bereits in Abschnitt 6.2 beschrieben, lag der Zellspannungsverlust des im Gleichstrom betriebenen StackII-2012-1 bis zu einer Versuchsdauer von etwa 400 h bei $85 \mu\text{V h}^{-1}$ und stieg dann während einer Übergangsphase von 50-100 h auf etwa $220 \mu\text{V h}^{-1}$ an. Der Zellspannungsverlust von StackII-2012-2 lag zunächst über etwa 500 h bei $76 \mu\text{V h}^{-1}$, danach stieg er auf $155 \mu\text{V h}^{-1}$ an. Die Alterungsrate im Gegenstrom-Betrieb war also nicht nur auf beiden Stufen geringer als im Gleichstrom-Betrieb, die Phase der beschleunigten Alterung setzte auch etwa 100 h später ein.

Kleine regelmäßige Schwankungen der Zellspannung mit einer Amplitude von etwa 3-4 mV, die während des Versuchs beobachtet wurden, korrelieren mit dem Temperaturverlauf im Teststandsgehäuse. Aufgrund der Veränderung der Umgebungstemperatur im Tagesverlauf lag die Höchsttemperatur im Teststand am Nachmittag etwa 3-4 K über der Tagestiefsttemperatur in der Nacht. Beide Experimente wurden im Sommer in den Monaten Mai bis August durchgeführt. Die beobachtete Zellspannungsschwankung mit der Umgebungstemperatur zeigt noch einmal deutlich die Abhängigkeit der Zellspannung von der Temperatur. Darüber hinaus wird deutlich, dass die Stacktemperatur trotz mehrerer Isolationsschichten merklich von der Umgebungstemperatur abhängig ist (vergleiche dazu Abschnitt 5.3).

6.5 Lokale Alterung – Unterschiede zwischen den einzelnen Zellen

In Brennstoffzellen-Stacks wird lokal unterschiedliche Alterung beobachtet. Nicht nur die BOL-Performance der verschiedenen Zellen ist unterschiedlich (siehe Anhang 9.2.1), auch die Entwicklung der Zellspannung über der Zeit variiert von Zelle zu Zelle. Dies wird am Beispiel des im vorherigen Abschnitt präsentierten Vergleichs von Gleich- und Gegenstrom-Betrieb deutlich gemacht. In Abbildung 6.9 sind die Spannungen der fünf Zellen beider Stacks in der Anfangs- und Endphase des Versuchs (nach 5 h beziehungsweise 750 h) dargestellt. Zusätzlich wurde die jeweilige Differenz zwischen den Zellspannungen zu Beginn und zum Ende des

Versuchs berechnet. Zur Verbesserung der Lesbarkeit von Abbildung 6.9 sind die zu einem Stack gehörigen Spannungen mit einer gepunkteten Linie verbunden.

Zu Beginn ist die Zellspannungsverteilung vergleichsweise homogen. Die Differenz zwischen höchster und niedrigster Zellspannung beträgt in StackII-2012-1 21 mV und in StackII-2012-2 32 mV. Über die Versuchsdauer hat sich jedoch die Spannung der verschiedenen Zellen unterschiedlich stark reduziert. Die Alterung der Zellen Nr. 1 und 2 war dabei sowohl im Gleich- als auch im Gegenstrom mit Werten um 60 mV ähnlich hoch. Die Alterung der anderen drei Zellen war in den beiden Stacks sehr unterschiedlich. Bei Zelle Nr. 4 war der Spannungsverlust über der Zeit im Betrieb im Gegenstrom knapp 40 mV höher als im Gleichstrom. Bei den Zellen Nr. 3 und 5 lag der Zellspannungsverlust des Stacks im Gleichstrom-Betrieb 100-120 mV über dem im Gegenstrom-Betrieb. Die Schwankung der MEA-Performance ist deutlich sichtbar. Nach 750 h Versuchsdauer lag die Differenz zwischen bester und schlechtester Zellspannung beim Gleichstrom-Versuch bei 151 mV und beim Gegenstrom-Versuch bei 113 mV.

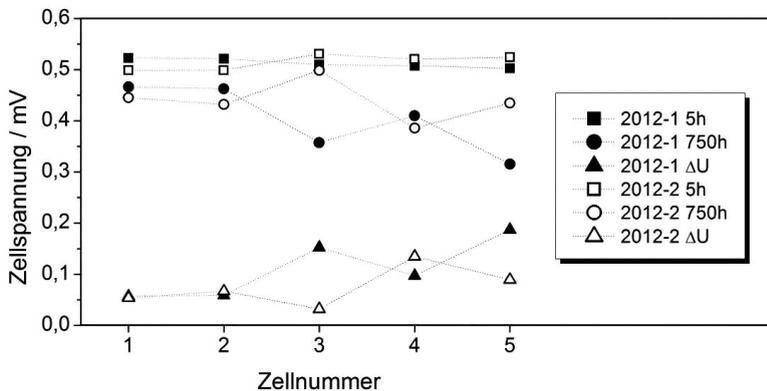


Abbildung 6.9: Einzelzellspannungen und Spannungsverlust von StackII-2012-1 und -2 zwischen 5 h und 750 h Versuchsdauer (synth. Reformat / Luft, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2/2$, $T_{KM, \text{ein}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $f_{KM} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$)

Ein systematischer Zusammenhang zwischen der Position der MEA im Stack und ihrer Alterungsrate konnte allerdings nicht festgestellt werden. Bei Betrachtung aller Langzeitversuche mit 5-Zellen Shortstacks zeigte sich, dass die Zellen an jeder Position im Stack in den verschiedenen Versuchen sowohl über- als auch unterdurchschnittlich hohe Alterungsraten in Bezug auf die mittlere Alterungsrate der verschiedenen Stacks aufwiesen (vergleiche Abschnitt 9.4.2 im Anhang).

Auch in der Literatur zeigen sich bei Alterungsexperimenten mit HT-PEFC-Stacks deutlich unterschiedlichen Alterungsraten der einzelnen Zellen. Beispielsweise erhöht sich in [58] der Abstand zwischen schlechtester und bester Zelle über einen

Zeitraum von 4000 h von 15 mV auf 60 mV. In [18] wurde über einen Zeitraum von 660 h im Betrieb mit einem Reformatgemisch (70 Vol.-% H₂, 1 Vol.-% CO) ein Anstieg der Spannungsdifferenz zwischen bester und schlechtester Zelle auf über 200 mV beobachtet. In [59] (S.44) wird von einem Anstieg der Spannungsdifferenz von 20 mV auf 80 mV nach 7200 h Betrieb eines 16- Zellen-Stacks berichtet.

6.6 Lokale Alterung – Unterschiedliche Leistungsentwicklung in der Zellfläche

Neben der unterschiedlich hohen Spannungsabnahme der Zellen über der Zeit ist auch eine Veränderung der Stromdichteverteilung über der aktiven Fläche der Zellen mit voranschreitender Versuchsdauer zu beobachten. In Abbildung 6.10 wird die Veränderung der Stromdichteverteilung über der aktiven Zellfläche in einem Stack-Versuch gezeigt.

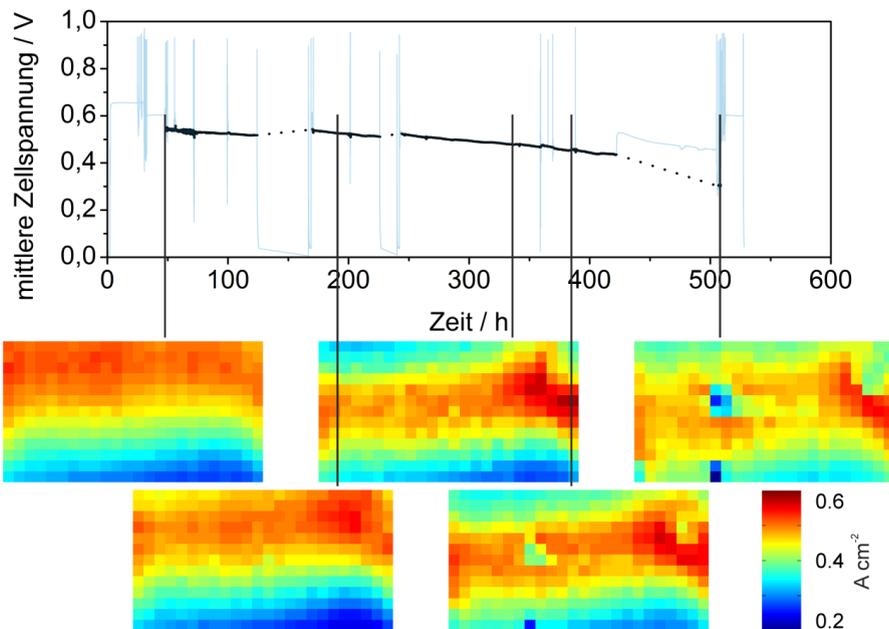


Abbildung 6.10: Mittlere Zellspannung und Änderung der Stromdichteverteilung von StackII-2011-1 im Betrieb mit synthetischem Reformat und Luft ($j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{AK} = 1,2/2$, $T_{KM,ein} = 180 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$, Gleichstrom)

Im Rahmen dieses Versuchs wurde ein Shortstack (StackII-2011-1) die meiste Zeit mit synthetischem Reformat und Luft bei einer Kühlmedium-Einlasstemperatur von $T_{KM,ein} = 180 \text{ °C}$ betrieben. Die Temperatur wurde so hoch gewählt, um eine

hohe Alterungsrate und damit ein schnelles Eintreten von Alterungsphänomenen zu erreichen (vergleiche Abschnitt 6.2). Die Stromdichteverteilung wurde zwischen den Zellen Nr. 3 und Nr. 4 gemessen. Im oberen Teil von Abbildung 6.10 ist die Entwicklung der mittleren Zellspannung über der Zeit in hellblau dargestellt. Dabei ist die mittlere Zellspannung zu den Zeiten, als der Stack mit synthetischem Reformat und Luft bei den angegebenen Betriebsbedingungen betrieben wurde, schwarz hervorgehoben. Unterbrechungen dieses stationären Betriebs sind gepunktet angedeutet. In zwei Fällen wurde der Stackbetrieb durch Teststandsausfälle unterbrochen. Ab 425 h war die Versorgung des Stacks mit CO unterbrochen, so dass der Stack über 75 h ausschließlich mit einem H_2/N_2 -Gemisch betrieben wurde. Die CO-Versorgung wurde für die abschließende Charakterisierung wiederhergestellt. In der Darstellung des Zellspannungsverlaufs sind auch kurze Lastabschaltungen zur Kalibrierung des Stromdichtemesssystems, Teststandsausfälle und Polarisationskurven sichtbar. Unter dem Verlauf der mittleren Zellspannung sind in Abbildung 6.10 Stromdichteverteilungen, die zu verschiedenen Zeitpunkten gemessen wurden, dargestellt. Zu Beginn des Reformatbetriebs stellt sich eine Stromdichteverteilung ein, die den Erwartungen aus der Analyse des stationären Betriebsverhaltens entspricht (vergleiche Abschnitt 5.2.2 und Abschnitt 5.3.2). Die Stromdichte nimmt mit der Hauptströmungsrichtung der Gase von oben nach unten ab. Die Messungen, die zu späteren Zeitpunkten durchgeführt wurden, zeigen eine veränderte Stromdichteverteilung. Im Bereich des Anodeneingangs oben links nimmt die lokale Stromdichte mit der Zeit ab und erreicht in der Messung nach 336 Betriebsstunden ihr Minimum. Zu diesem Zeitpunkt liegt die im oberen linken Segment gemessene Stromdichte nur noch bei $2/3$ ihres Ausgangswerts.

Bei Betrachtung der zu verschiedenen Zeiten gemessenen Stromdichteverteilungen fällt allerdings auf, dass sich die Werte einiger Messsegmente sehr stark von denen ihrer Nachbarsegmente unterscheiden. Aufgrund der Querleitfähigkeit in den Bipolarplatten und den Sigraflex[®]-Flachdichtungen ist ein lokal sehr niedriger Messwert, wie er beispielsweise links der Mitte in der zum Ende des Versuchs gemessenen Stromdichteverteilung beobachtet wurde, nicht durch Inhomogenität der MEA-Leistung zu erklären. Wahrscheinlicher ist, dass sich der Kontaktwiderstand zwischen der Messplatine und den angrenzenden Sigraflexdichtungen lokal vergrößert hat. Anschließende Untersuchungen haben gezeigt, dass durch polieren der Oberfläche die gemessene Stromdichteverteilung wieder homogenisiert werden konnte.

Um auszuschließen, dass die gemessene Veränderung der Stromdichteverteilung auf eine Oberflächenveränderung der Messplatine zurückzuführen ist, wurde die Platine nach Betriebsende gegen eine baugleiche Ersatzplatine getauscht. Anschließend wurde der Stack noch einmal in Betrieb genommen. Die Zellspannung

lag nach Wiederinbetriebnahme mit 380 mV 75 mV über dem Wert am Ende des Versuchs.

In Abbildung 6.11 sind die mit beiden Platinen gemessenen Stromdichteverteilungen zu Beginn (erste Platine) und am Ende (zweite Platine) des Versuchs dargestellt. Die zuvor beobachteten „Artefakte“ sind bei der Messung mit der zweiten Platine nicht mehr zu sehen. Die Veränderung der Stromdichteverteilung ist jedoch auch hier sichtbar. Es muss also tatsächlich örtlich unterschiedliche Veränderungen in der MEA gegeben haben.

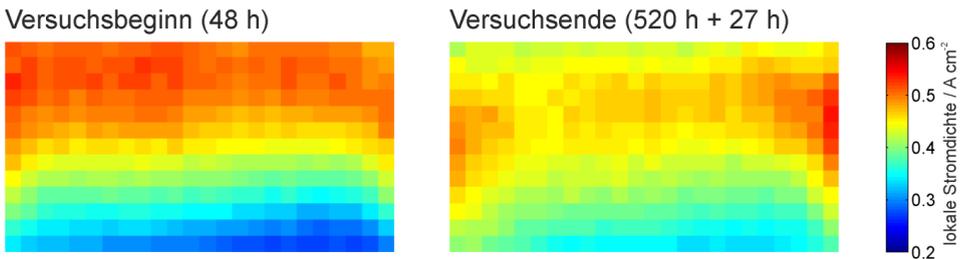


Abbildung 6.11: Stromdichteverteilung zu Beginn und zum Ende der Versuchsdauer nach Wechsel der Messplatine (synthetisches Reformat und Luft, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2/2$, $T_{KM,ein} = 180 \text{ °C}$, $f_{KM,ein} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$, Gleichstrom)

Der Vergleich der jeweils zu Beginn und zum Ende der Messzeit aufgenommenen Stromdichteverteilungen zeigt deutlich die Veränderung der lokalen Zelleistung. Im Vergleich der mit Reformat und Luft gemessenen Stromdichteverteilungen zeigt sich vor allem, dass die Stromdichte in der Nähe des Anodeneingangs gesunken ist. Die oberste linke Messzelle zeigt einen Rückgang der Stromdichte von $j_{A,ein} = 0,51 \text{ A cm}^{-2}$ auf $j_{A,ein} = 0,40 \text{ A cm}^{-2}$. Gleichzeitig bleibt die höchste in der Fläche gemessene Stromdichte mit $j_{max} = 0,53 \text{ A cm}^{-2}$ konstant, wohingegen die niedrigste in der Fläche gemessene Stromdichte von $j_{min} = 0,27 \text{ A cm}^{-2}$ auf $j_{min} = 0,33 \text{ A cm}^{-2}$ gestiegen ist (im Bereich des Anodenausgangs).

Über die Zeit ist eine Verschiebung des Maximums aus der Nähe des Anodeneingangs in Richtung der Mitte der Zellfläche zu beobachten. Der Bereich in der Nähe des Anodeneingangs scheint demnach stärker gealtert zu sein als der übrige Bereich der Zellfläche.

Um ein Verständnis für dieses Alterungsverhalten zu erhalten, wurden Versuche an Modellzellen durchgeführt.

6.7 Alterungsexperimente an Modellzellen

Zur genauen Analyse des Alterungsverhaltens von HT-PEFCs wurde eine lange Einzelzelle entworfen und im Dauerversuch betrieben. Zu verschiedenen Zeitpunkten wurde die Stromdichteverteilung gemessen. Aufbau der Zelle und die eingesetzte Platine zur Stromdichteverteilungsmessung sind in Abschnitt 3.1.2 beschrieben. In der langen Zelle wurde das Flowfield auf fünf lange parallele gerade Kanäle reduziert. Dadurch ergeben sich eindeutige Bedingungen entlang der Kanäle. Crossover unter den Stegen wird ausgeschlossen, so dass Konzentrations- und Stromdichtegradienten ausschließlich entlang der Kanäle auftreten. Die Komplexität ist damit im Vergleich zur Verteilung der Gase über eine Fläche um eine Dimension reduziert. Zusätzlich erlaubte die Verwendung einer im IEK-3 hergestellten MEA eine lokale Analyse der Elektroden nach Betriebsende.

Es wurden zwei Versuche mit unterschiedlich langer Laufzeit durchgeführt. Im Verlauf der Messung konnte wie im zuvor beschriebenen Stackexperiment eine Veränderung der Stromdichteverteilung bei konstanten Betriebsbedingungen beobachtet werden. In Abbildung 6.12 a) ist die nach 2 h und nach 353 h gemessene Stromdichteverteilung im Betrieb mit H_2 und Luft dargestellt (Versuch Nr. 2). Als Stöchiometrie wurde $\lambda_{A/K} = 2/2$ eingestellt. Die Zelltemperatur betrug $T = 160\text{ }^\circ\text{C}$. Neben der deutlichen Veränderung der Stromdichteverteilung zwischen den beiden Messungen fällt auf, dass die gemessene Stromdichteverteilung in der langen Zelle wesentlich homogener als im Stack unter den gleichen Betriebsbedingungen war. Die in Abschnitt 5.2.1 definierte Stromdichtespreizung lag hier zu Beginn (2 h) bei $S_j = 0,18$ im Vergleich zur Stromdichtespreizung im Stack von $S_j = 0,45$. Gleichzeitig ergibt sich eine große Differenz zwischen der gemessenen Stromdichteverteilung und der aus den theoretischen Überlegungen nach Kulikovski et al. [119] (siehe Anhang 9.3.1 und 9.3.2) resultierenden Stromdichteverteilung. Nach dem Modell wäre eine Stromdichtespreizung von $S_j = 0,7$ zu erwarten. Wird auf die in Abschnitt 3.4.2 beschriebene Weise die daraus resultierende Stromdichtespreizung in der Messplatine berechnet, ergibt sich ein geringerer Wert von $S_j = 0,6^5$. Durch die Querleitfähigkeit in der Graphitplatte wird die Stromdichteverteilung homogenisiert, so dass die Differenz zwischen berechnetem und experimentell ermitteltem Wert bereits geringer ist. Dazu kommt, dass das von Kulikovski et al. [119] entwickelte Modell auf einem Tafelansatz basiert. Dies kann, wie in Abschnitt 5.2.1 erläutert, zu einer Abweichung der berechneten Stromdichteverteilung von der realen Stromdichteverteilung führen.

Aus dem Produkt der lokalen Stromdichte und der Zellspannung ergibt sich die lokale Leistungsdichte. Die Verteilung der Leistungsdichte wird in Abbildung 6.12

⁵ berechnet für eine Graphitplattendicke von $d_{BPP} = 5\text{ mm}$, eine Länge des Graphitflowfields zwischen Ein- und Ausgang von $b_{BPP} = 217\text{ mm}$ und einen spezifischen Widerstand der Messplatine von $r_p = 10\text{ m}\Omega\text{ cm}$

b) gezeigt. Der Vergleich der beiden Abbildungen macht deutlich, dass die Betrachtung der Leistungsdichte eine bessere Verfolgung der Leistungsentwicklung in den einzelnen Segmenten der MEA ermöglicht, da die Veränderung der Zellspannung auf diese Weise mit berücksichtigt wird. Während die Angabe der Stromdichteverteilung nur einen relativen Vergleich der lokalen Leistung zulässt, zeigt die Veränderung der Leistungsdichte die absolute Veränderung der lokalen Leistung.

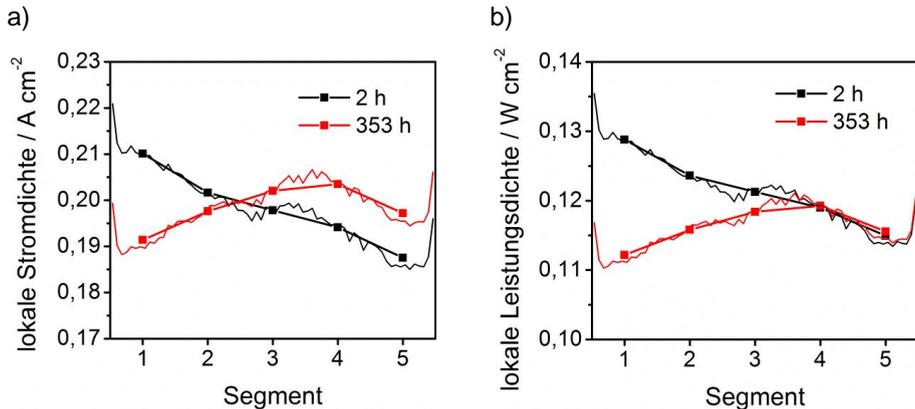


Abbildung 6.12: Stromdichteverteilung und Leistungsdichteverteilung im Betrieb mit H_2 und Luft ($j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{\text{A/K}} = 2/2$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$)

Um die lokale Leistungsänderung über der Zeit zu zeigen ohne die Veränderung der lokalen Leistung in 70 Einzelsegmenten darstellen zu müssen, wurde die lokale Leistung über fünf gleich große Segmente gemittelt. Der Vergleich der sich aus den gemittelten Werten ergebenden Strom- beziehungsweise Leistungsdichteverteilung mit der Gesamtheit der Daten zeigt eine gute Wiedergabe des Trends. Die Leistungsentwicklung dieser fünf Segmente kann nun über der Zeit aufgetragen werden.

In Abbildung 6.13 ist die Entwicklung der lokalen Leistung über 353 Betriebsstunden dargestellt. In dieser Zeit wurde die Zelle mit H_2 und Luft versorgt. Die Zelle wurde so beheizt, dass die Temperatur der beiden Endplatten überall $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ betrug. Die Abweichung von diesem Sollwert lag lokal, gemessen mit der Messplatte, bei etwa $\pm 2 \text{ K}$ (vergleiche Abschnitt 9.4.4 im Anhang). Die Zelle wurde im betrachteten Zeitraum mit konstanter Last bei einer mittleren Stromdichte von $j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$ und konstanter Stöchiometrie von $\lambda_{\text{A/K}} = 2/2$ betrieben.

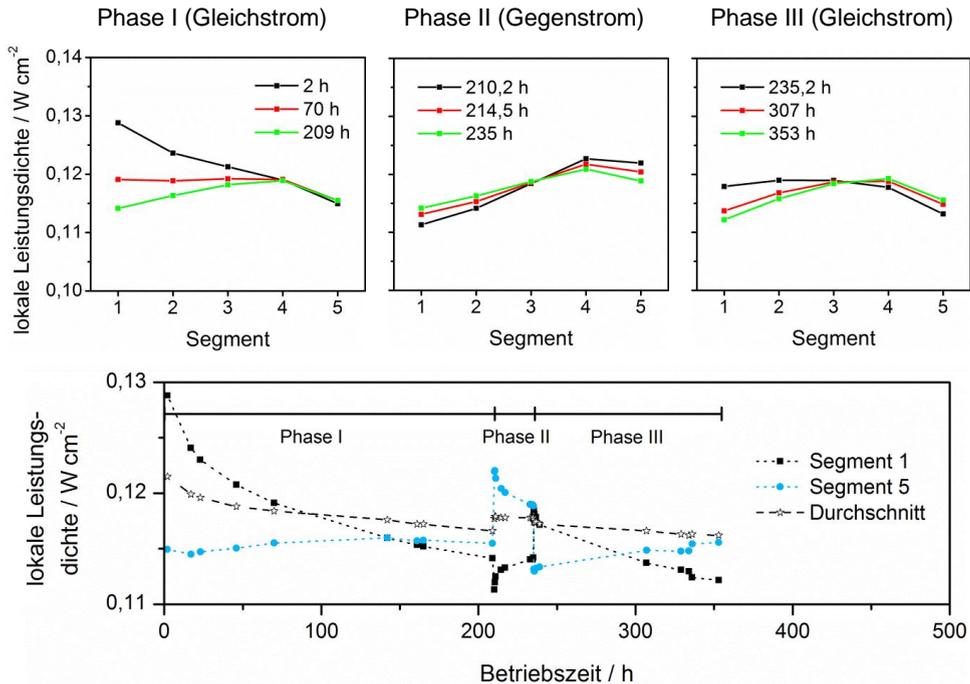


Abbildung 6.13: Lokale Leistungsänderung in der langen Zelle im Betrieb mit H_2 und Luft ($j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{AK} = 2/2$, $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$)

Im betrachteten Betriebsbereich wurde die Zelle zunächst in Phase I im Gleichstrom von H_2 und Luft betrieben. In Phase II wurde die Strömungsrichtung der Kathode für ca. 24 h umgekehrt. Nach diesem kurzen Betrieb im Gegenstrom wurde die Strömungsrichtung wieder in ihre Ursprungsconfiguration gebracht, so dass beide Gase in Phase III wieder im Gleichstrom durch die Zelle geführt wurden. Die Umschaltzeit betrug dabei etwa 10 min. In dieser Zeit wurde die Zelle von der Last getrennt aber auf Betriebstemperatur gehalten.

Der Verlust der Zellspannung beziehungsweise der durchschnittlichen Leistungsdichte über der gesamten Betriebsdauer lag bei 4,4 %. Dies entspricht einer durchschnittlichen Alterungsrate von $76 \mu\text{V h}^{-1}$. Die Alterung setzt direkt zu Beginn des Zellbetriebs ein. Im Verlauf der als Phase I bezeichneten Zeitspanne des Betriebs sank die durchschnittliche Leistung kontinuierlich ab. Dabei war die Alterung in Segment 1 am stärksten. Während die Abnahme der durchschnittlichen Leistungsdichte bis zum Ende von Phase I 4,0 % betrug, lag sie in Segment 1 bei 11,4 %. In Segment 5 verbesserte sich die Leistungsdichte sogar um 0,5 %.

Die Umkehr der Strömungsrichtung sorgt zwangsläufig zu einer Veränderung des Leistungsdichteprofiles. Die Abreicherung von O_2 in der Luft auf der Kathodenseite erfolgt nun nicht mehr von Segment 1 in Richtung von Segment 5, sondern in der

umgekehrten Richtung. Konsequenterweise war die lokale Leistungsdichte nach dem Wechsel der Strömungsrichtung in Segment 1 niedriger und in Segment 5 höher als vor dem Wechsel. Im Verlaufe des Gegenstrombetriebs in Phase II nahm die Leistungsdichte in Segment 1 im Gegensatz zum Verlauf in Phase I zu und in Segment 5 ab. Beim Übergang zu Phase III wurde die Kathodenströmungsrichtung ein zweites Mal umgekehrt, wodurch auch die Leistungsdichteverteilung ihr Profil wieder änderte. Im Verlauf von Phase III sinkt wie in Phase I die Leistungsdichte in Segment 1 während die Leistungsdichte in Segment 5 leicht ansteigt.

Im Verlauf dieses Experiments wird offensichtlich, dass der Ort des maximalen Leistungsverlusts von der Strömungsführung abhängt. Er ist keinem festen MEA-Bereich zuzuordnen sondern liegt dort, wo die Luft auf der Kathodenseite in die Zelle einströmt. Ein zweiter sehr interessanter Aspekt ist, dass der lokale Leistungsverlust partiell reversibel ist. Der Vergleich der lokalen Leistung vor und nach dem Wechsel der Strömungsrichtung zeigt in Segment 1 eine Verbesserung um 3,3 %. Nach etwa 70 h Betrieb in Ausgangskonfiguration im Verlauf von Phase III fiel die lokale Leistungsdichte in Segment 1 jedoch wieder auf denselben Wert wie am Ende von Phase I.

Abbildung 6.14 zeigt, dass über die Gesamtdauer von 353 h der Leistungsabfall am Gaseingang (Segment 1) am größten war. In der Nähe des Gasausgangs, in den Segmenten 4 und 5, ist kein Leistungsabfall erkennbar. Gleichzeitig wird deutlich, wie der 24-h-Betrieb im Gegenstrom die Leistung der Segmente 1-3 temporär verbesserte und 4 und 5 temporär verschlechterte.

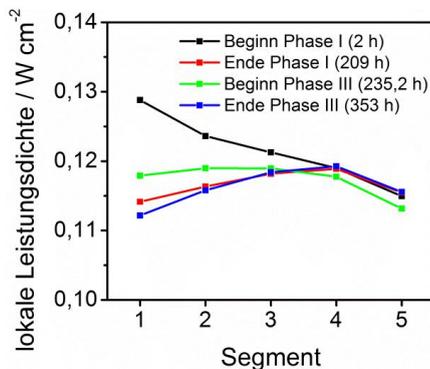


Abbildung 6.14: Leistungsdichteverteilung im Betrieb mit H_2 und Luft zu verschiedenen Zeitpunkten des Betriebs ($j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{N/K} = 2/2$, $T = 160 \text{ °C}$)

Der dargestellte Versuch zeigt also zwei Dinge: Zum einen eine lokale Verschlechterung der Leistung am Gaseingang und zum anderen eine partielle Reversibilität der Leistungsabnahme. Da die Betriebsbedingungen konstant waren, muss eine

lokale Veränderung in der MEA für die beobachteten Leistungsänderungen verantwortlich sein.

6.7.1 Irreversible lokale Alterung

Prinzipiell ist bei allen identifizierten Alterungsmechanismen (vergleiche Abschnitt 2.5) eine lokal unterschiedliche starke Ausprägung denkbar. Dies umfasst die lokale Degradation des Elektrolyten durch Phosphorsäureverlust und die der Elektroden durch Phosphorsäureverlust und/oder Pt-Agglomeration.

Wie der Literaturüberblick (vergleiche Abschnitt 2.5) gezeigt hat, ist Agglomeration der Pt-Partikel in den Elektroden eine der Ursachen für die Zellalterung. Die durchschnittliche Größe der Pt-Partikel im Katalysator lässt sich unter anderem mittels XRD bestimmen. Deshalb wurde in beiden Alterungsversuchen mit der langen Zelle der durchschnittliche Pt-Partikeldurchmesser vor und nach Betrieb ermittelt, um potentielle lokale Unterschiede der Zellalterung sichtbar zu machen. Bei den in den Stack-Messungen eingesetzten Celtec-MEAs war dies aus rechtlichen Gründen nicht möglich. Die beiden langen Zellen wurden jedoch mit selbst hergestellten MEAs betrieben.

Um zu überprüfen, inwiefern der Zellbetrieb lokale Änderungen am Katalysator verursacht hat, wurde nach Betrieb die MEA in 5 Segmente unterteilt und mit einem Skalpell beidseitig die Katalysatorschicht abgekratzt. Die Proben wurden anschließend an Röntgenlabors versandt und dort die durchschnittliche Pt-Partikelgröße mittels XRD bestimmt. Als Referenz wurde auch eine jeweils frische Elektrode segmentiert und die Verteilung der mittleren Pt-Partikelgröße bestimmt. Referenzelektrode, Anode und Kathode wurden aus derselben Elektrode ausgeschnitten. Die Ergebnisse der Messungen finden sich in Abbildung 6.15 für beide durchgeführte Versuche.

In beiden Fällen ist über die gesamte Länge der Zelle eine Vergrößerung des durchschnittlichen Pt-Partikel-Durchmessers sowohl auf Anoden- als auch auf Kathodenseite zu beobachten. Während des ersten Versuchs über 910 h wuchs der mittlere Pt-Partikel-Durchmesser von etwa 2,5 nm in der frischen Elektrode auf 4,3 nm bis 5,0 nm auf der Anode und 4,9 nm bis 7,3 nm auf der Kathode an. Dabei ergibt sich zum Ende der Lebensdauer in der Kathode ein über der Kanallänge abfallender mittlerer Pt-Partikeldurchmesser. Der durchschnittliche Pt-Partikeldurchmesser ist also in der Nähe des Gaseingangs stärker gewachsen als in der Nähe des Gasausgangs.

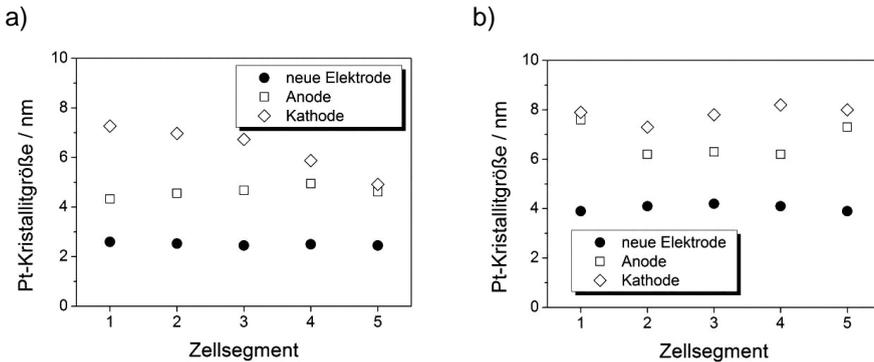


Abbildung 6.15: Durchschnittliche Kristallitgröße des Pt-Katalysators vor und nach dem Zell-Betrieb: a) Versuch Nr.1 b) Versuch Nr.2

Die MEA in Versuch Nr.2 wurde auf dieselbe Art und Weise unter Verwendung derselben Membran und Katalysatorcharge hergestellt. Trotzdem lag der mittlere Pt-Partikeldurchmesser schon in der frischen Elektrode bei etwa 4 nm. Bei Betriebsende nach 1700 h, also fast der doppelten Betriebsdauer von Versuch Nr.1 lag der mittlere Pt-Partikel-Durchmesser in der Anode bei 6,2 nm bis 7,6 nm und in der Kathode bei 7,3 nm bis 8,2 nm. Am Ende dieses Versuchs zeigt sich kein Zusammenhang zwischen der Kanallänge und dem Grad der Agglomeration auf der Kathode. Auf der Anode ist in den Segmenten an Ein- und Ausgang eine stärkere Agglomeration zu beobachten.

In Übereinstimmung mit Werten aus der Literatur ist die Partikelgrößenzunahme in beiden Fällen auf der Kathode größer als auf der Anode (vergleiche Abschnitt 2.5). Auch lag der größte gemessene mittlere Pt-Partikeldurchmesser mit 8,2 nm nahe am in der Literatur präsentierten maximalen mittleren Pt-Partikeldurchmesser von 8,9 nm [66].

Dass im ersten Versuch eine lokal unterschiedliche Alterung aus den Post-Mortem-XRD-Daten sichtbar wird, in Versuch Nr.2 jedoch nicht, liegt vermutlich in erster Linie an den unterschiedlich langen Betriebszeiten. Bei Betrachtung der gemessenen und in der Literatur gezeigten mittleren Pt-Partikelgrößen am Ende von Langzeitversuchen (vergleiche Tabelle 2.1 in Abschnitt 2.5) zeigt sich, dass das Wachstum des mittleren Pt-Partikeldurchmessers in keinem Versuch über 9 nm hinausging. Das lässt die Vermutung zu, dass sich das Pt-Partikelwachstum ab einem Bereich zwischen 8 nm und 9 nm sehr stark verlangsamt und nahezu zum Erliegen kommt. Am Ende von Versuch Nr.2 scheint in Folge der langen Betriebszeit in allen Segmenten der Kathode dieser Bereich erreicht zu sein. Möglicherweise trug auch die zum Ende des Versuchs stark gestiegene Alterungsrate dazu bei (vergleiche Abschnitt 9.4.3 im Anhang). In Versuch Nr.1 jedoch ist das lokale Wachstum des mittleren Pt-Partikeldurchmessers noch nicht in allen Seg-

menten bis in diesen Bereich vorgedrungen. Eine Ausbreitung der Alterung entlang einer Alterungsfront wurde bereits von Kulikovski et al. [132] postuliert.

6.7.2 Reversible lokale Alterung

Die entscheidende Frage bei der Beobachtung reversibler lokaler Alterung ist, inwiefern sich die lokalen Betriebsbedingungen an Stellen lokal hoher Alterung von denen lokal niedriger Alterung unterscheiden. In Abbildung 6.13 wurde gezeigt, dass die höchste lokale Alterung immer in der Nähe des Kathodeneingangs zu beobachten ist. Bei Umkehr der Kathoden-Strömungsrichtung folgte der Ort höchster Alterung zum neuen Kathodeneinlass an die andere Seite des Kanals.

Welche Parameter mit Einfluss auf eine Leistungsänderung könnten in der Nähe des Kathodeneingangs vom Rest des Kanals abweichen? Die Zelltemperatur über der Kanallänge ist annähernd konstant, was jedoch nicht ausschließt, dass in den Katalysatorschichten lokal unterschiedliche Temperaturen herrschen, die zu unterschiedlichen Alterungsraten führen. Die lokale Stromdichte ist zunächst am Eingang überdurchschnittlich groß. Aufgrund des beobachteten lokalen Leistungsverlusts ist die lokale Stromdichte jedoch bereits nach ca. 70 h an dieser Stelle nicht mehr am größten. Es bleibt die lokale Gaszusammensetzung. Ein Zusammenhang zwischen einer hohen O_2 -Konzentration und einer hohen Alterung ist jedoch nicht bekannt. Allerdings wurde ein Zusammenhang zwischen der relativen Feuchte des Gases und einer voranschreitenden Leistungsänderung hergestellt.

In [133] wurde mittels Zyklovoltmetrie gezeigt, dass eine Austrocknung der MEA durch die Verwendung trockener Gase ohne ausreichende Befeuchtung durch Produktwasser zu einer Verkleinerung der elektrochemisch aktiven Katalysatoroberfläche führt. In [9] wurde der Zustand der Phosphorsäure im dynamischen Zellbetrieb genauer untersucht: In Abhängigkeit von der relativen Feuchte im Kanal konnte eine Umwandlung von Ortho- in Pyrophosphorsäure aufgrund von Austrocknung der MEA beobachtet werden. Dabei hing die reversible Umwandlung von Gasvolumenstrom und Stromdichte ab. Höhere Gasvolumenströme führen zu einer stärkeren Austrocknung wohingegen hohe Stromdichten dem über eine Rückbefeuchtung der MEA durch Produktwasser entgegenwirken.

In [43] wurde ebenfalls die Umwandlung von Ortho- in Pyrophosphorsäure als Ursache für einen beobachteten Leistungsverlust in einem Zeitraum von 24 h als Ursache vermutet. Dabei wurde mittels EIS gezeigt, dass dieser Leistungsverlust sowohl auf einen gestiegenen Ohm'schen Widerstand als auch auf einen steigenden Polarisationswiderstand zurückzuführen war. Die Umwandlung von Ortho- zu Pyrophosphorsäure führte demnach neben dem Verlust der Elektrolytleitfähigkeit vermutlich auch zu einer Verkleinerung der Drei-Phasen-Grenze in den Elek-

troden und damit der elektrochemisch aktiven Oberfläche. Die Beobachtung in [43] deckt sich somit mit der aus [133]. Gleichzeitig wurde eine große Abhängigkeit der Degradationsrate von der Temperatur gezeigt. Bei $T = 175\text{ °C}$ war sie dreimal so hoch wie bei $T = 150\text{ °C}$. Bei $T = 125\text{ °C}$ konnte kein Effekt beobachtet werden. Diese Ergebnisse werden durch thermogravimetrische Analyse (TGA) gestützt, die zeigen, dass die Umwandlung von Ortho- in Pyrophosphorsäure in PBI-Membranen erst ab ca. $T = 130\text{ °C}$ in trockener Atmosphäre einsetzt. Ein vergleichbares Profil stellt sich bei TGA-Messungen von Phosphorsäure in ABPBI ein [9].

In Hinblick auf einen lokalen Austrocknungseffekt ist seine Abhängigkeit vom Gasvolumenstrom beziehungsweise von der Stöchiometrie interessant. Während der drei Phasen des Alterungsversuchs wurde die Zelle mit einer Stöchiometrie von $\lambda_{A/K} = 2/2$ versorgt. Für die gesamte Zelle ist dabei kein Austrocknungseffekt zu erwarten. In der langen Zelle überströmen die Gase jedoch eine 217 mm lange MEA. Wird also nun beispielsweise nur Segment 1 betrachtet, welches ein Fünftel der Gesamtlänge umfasst, ergibt sich eine lokale Stöchiometrie von $\lambda_{A/K} = 10/10$ und damit ein Verhältnis von Produktwasser zu Gasvolumenstrom, welches zu lokaler Austrocknung führen kann. Die in [43] beschriebenen Zellen wurden bei hohen konstanten Gasdurchflüssen betrieben, was zu extrem hoher Stöchiometrie von $\lambda_{A/K} > 30$ führte. In [9] wurde gezeigt, dass der Dehydratisierungs-Prozess reversibel ist, in [43] wurde dies leider nicht untersucht.

Eine lokale Dehydratisierung der Phosphorsäure könnte der Grund für die beobachtete lokale Alterung in der Nähe des Kathoden-Eingangs sein. Insbesondere ließe sich dadurch erklären, warum die beobachtete Alterung partiell reversibel ist. Der Phosphorsäureverteilung in den Elektroden scheint dabei für die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzellen eine zentrale Funktion zuzukommen. Eine Veränderung dieser Verteilung aufgrund von Dehydratisierung und Rückbefeuchtung könnte auch einen irreversiblen Effekt auf die Leistung haben. Beispielsweise dadurch, dass die Feinverteilung der Phosphorsäure schlechter ist und damit die Drei-Phasen-Grenze kleiner wird.

6.8 Fazit: Alterung

Zu Beginn dieses Kapitels wurde erläutert, wie die Messung der Alterung von Brennstoffzellen auf verschiedenen Wegen erfolgen kann und von den Betriebsbedingungen abhängig ist. Gleichzeitig wurde gezeigt, dass die Alterung der verschiedenen Komponenten einen unterschiedlich großen Einfluss auf den ZelleLeistungsverlust hat. So wurde beispielsweise deutlich, dass im Reformatbetrieb der Stacks die Alterung des Elektrolyten im Vergleich zur Alterung der Elektroden vernachlässigt werden kann.

Der Vergleich verschiedener Langzeittests bestätigte zunächst, dass die Temperatur der wesentliche Einflussfaktor in Bezug auf die Alterung von HT-PEFC-Stacks ist. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass eine hohe Temperatur auch die Alterung von Stack im Stillstand beschleunigt. HT-PEFCs-Stacks sollten deshalb in Hinblick auf die MEA-Alterung im Stillstand nicht auf Betriebstemperatur gehalten werden. Es gilt aber natürlich einen potenziellen Schaden durch Temperaturzyklisierung zu verhindern. Möglicherweise wäre eine Teilabsenkung der Betriebstemperatur sinnvoll.

Im nächsten Abschnitt wurde gezeigt, dass die Präsenz von CO und anderen Reformatkomponenten keinen Einfluss auf die physische, zeitabhängige Alterung hat. Gleichzeitig nimmt der Zellspannungsverlust im Betrieb mit Reformat im Vergleich zum Betrieb mit H₂ mit der Zeit zu.

Im Vergleich von Langzeitversuchen bei Gleich- und Gegenstromführung der Reaktanden wird deutlich, dass die Strömungsführung einen Einfluss auf die Alterung hat. Dabei war die Langzeitstabilität im Gegenstrom besser als im Gleichstrom.

Schließlich wurde eine lokal unterschiedlich hohe Alterung in Zellen und Stack festgestellt. Die Zellspannungsentwicklung der einzelnen Zellen im Stack verlief unterschiedlich wobei kein Zusammenhang zwischen der Position im Stack und dem Alterungsverhalten hergestellt werden konnte. Darüber hinaus konnte sowohl im Stackversuch als auch im Versuch mit der langen Zelle in der Nähe der Gaseingänge (Stack) bzw. des Kathodeneingangs (lange Zelle) eine stärkere Alterung als im Rest der Zellfläche festgestellt werden. Post mortem konnte eine unterschiedliche Verteilung der mittleren Pt-Partikel-Durchmesser in Strömungsrichtung über der Zellfläche festgestellt werden, die auf eine beschleunigte Agglomeration der Partikel am Kathodeneingang schließen lässt. Die Tatsache, dass die beobachtete lokale Alterung partiell reversibel war und vor allem im Bereich der Gaseinlässe auftrat, lässt den Schluss zu, dass die lokale Leistungsänderung auf die in der Literatur beschriebene lokale Dehydratisierung der Phosphorsäure durch die trockenen Gasströme an den Einlässen zurückzuführen ist.

7 Diskussion und Zusammenfassung

7.1 Diskussion

Ziel dieser Arbeit ist die Analyse des Betriebsverhaltens von HT-PEFC-Stacks bei Versorgung der Anode mit Dieselreformat und der Kathode mit Luft. Dabei wird unter dem Begriff Betriebsverhalten die Art und Weise verstanden, wie durch die Anpassung der Betriebsparameter die Leistungscharakteristik von Stacks beeinflusst wird. Dies umfasst sowohl den direkten Einfluss auf die Leistungscharakteristik als auch den Einfluss auf die Veränderung der Leistungscharakteristik über der Zeit. Letzteres wird üblicherweise als Alterung bezeichnet.

Die Motivation für den gewählten Untersuchungsschwerpunkt ergibt sich aus folgender Beobachtung: Im Betrieb mit synthetischem Reformat und Luft konnte für einen Wechsel der Versorgung von Gleich- auf Gegenstrom eine Verringerung der Alterungsrate gezeigt werden (vergleiche Abschnitt 6.4). Gleichzeitig blieben abgesehen von der geänderten Anströmung alle Parameter der Betriebsführung konstant: die Stöchiometrie ($\lambda_{A/K} = 1,2/2$), die Stromdichte ($j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$) und die Temperatur ($T_{KM, \text{ein}} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$). Zu Beginn des Betriebs war auch die globale Leistungscharakteristik, gemessen durch Polarisationskurven (Abbildung 5.11 b)), in beiden Fällen gleich. Aus der globalen Betrachtung der Parameter lässt sich also keine Theorie ableiten, die das unterschiedliche Alterungsverhalten der in Gleich- und Gegenstrom betriebenen Stacks erklärt. Ein Blick „in den Stack“ durch die Messung der Stromdichteverteilung offenbart jedoch einen deutlichen Unterschied: Beim Betrieb im Gegenstrom ist die Stromdichteverteilung homogener als im Gleichstrom (Abbildung 5.11 a)). Daraus lassen sich drei Schlüsse ziehen:

- Die globale Betrachtung ist für die Analyse des Betriebsverhaltens nicht ausreichend.
- Die lokale Analyse des Betriebsverhaltens liefert die entscheidenden Erkenntnisse zum Verständnis einzelner Phänomene, insbesondere in Hinblick auf die Alterung.
- Die Homogenisierung der Stromdichteverteilung verringert die Alterungsrate von HT-PEFC-Stacks.

Ziel dieser Arbeit ist also nicht nur die globale, sondern auch die lokale Analyse des Einflusses der Betriebsparameter auf die Leistungscharakteristik in HT-PEFC-Stacks. Illustriert wird dies in Abbildung 7.1. Die Analyse der lokalen Leistungscharakteristik stützt sich dabei auf die Messung der Stromdichte- und

Temperaturverteilung über der aktiven Zellfläche durch Integration einer Messplatine zwischen zwei Zellen im Stackaufbau.

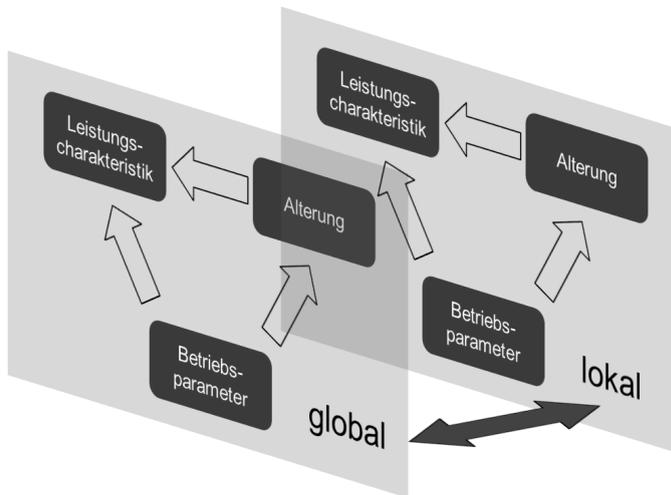


Abbildung 7.1: Betriebsverhalten global und lokal

Die Versorgung mit Dieselreformat auf der Anoden- und Luft auf der Kathodenseite stellt eine Herausforderung für die Analyse dar, da sich der Einfluss beider Seiten auf die Leistungscharakteristik gegenseitig überlagert. Einen Blick auf den alleinigen Einfluss der Kathodenseite ermöglicht der Betrieb mit reinem H_2 und Luft (Abschnitt 5.2.1). Bei globaler Betrachtung zeigt sich eine verbesserte Zelleistung mit steigender Kathodenstöchiometrie. Aber erst die lokale Analyse zeigt, dass eine Verringerung des Konzentrationsgradienten zwischen Ein- und Ausgang der Kathode durch Erhöhen der Stöchiometrie auch zu einer Homogenisierung der Stromdichteverteilung über der aktiven Fläche führt. Die lokale Stromdichte nimmt über der aktiven Fläche in Strömungsrichtung vom Bereich des Kathodeneingangs bis zum Ausgang ab und spiegelt damit die Geometrie des Flowfields wieder. Der Einfluss der Kathodenstöchiometrie auf die Zellspannung ist geringer als der Einfluss auf die Verteilung der Stromdichte über der aktiven Fläche. Wird bei einer mittleren Stromdichte von $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$ die Kathodenstöchiometrie von $\lambda_K = 2$ auf $\lambda_K = 1,2$ reduziert, fällt die Zellspannung um weniger als 5 %. Die Differenz zwischen maximaler und minimaler Stromdichte wird jedoch mehr als verdoppelt.

Der Betrieb mit trockenem synthetischem Dieselreformat auf der Anode ist mit der Präsenz von CO , N_2 , CO_2 , CH_4 und Ar im Reaktionsraum verbunden. Da H_2 als Brennstoff im Stack verbraucht wird, ergibt sich ein stöchiometrieabhängiger Unterschied der H_2 -Konzentration zwischen Anodeneingang und -ausgang. Global zeigt sich eine Abhängigkeit der Zellspannung von der Anodenstöchiometrie und

der Eingangszusammensetzung. Diese sogenannte Verdünnung von H_2 auf der Anode ist vergleichbar der Verdünnung des O_2 auf der Kathode (Abschnitt 4.2). Darüber hinaus zeigt sich aber auch der Einfluss der in Einzelzellversuchen herausgearbeiteten Stromdichteabhängigkeit der CO-Vergiftung (Abschnitt 4.1).

Aber auch hier liefert die globale Betrachtung nur einen Teil des Bildes. Die Überlagerung des Einflusses von Anoden- und Kathodenseite wird vor allem bei lokaler Betrachtung der Leistungscharakteristik deutlich. In Abhängigkeit von Strömungsführung und Stöchiometrie zeigen sich unterschiedliche Ausprägungen der Stromdichteverteilung über der aktiven Fläche. Werden die Gasströme auf Anoden- und Kathodenseite parallel geführt, addiert sich der Einfluss beider Seiten mit der Folge hoher Stromdichtegradienten. Im Falle gegenläufiger Strömungsführung kommt es zu gegenseitiger Kompensation des Einflusses beider Seiten. Durch die Wahl der Stöchiometrie wird dabei bestimmt, ob die Anoden- oder Kathodenseite die Stromdichteverteilung dominiert (Abschnitt 5.1.1). Falls die Stöchiometrie auf der Anodenseite kleiner als auf der Kathode ist, zeigt sich eine Dominanz der Anode und umgekehrt.

Die größte Homogenisierung der Stromdichteverteilung bei konstanter Stöchiometrie ($\lambda_{A/K} = 1,2/2$) kann durch die Zufuhr der Luft zur Kathode über die unten liegenden Manifolds bei gleichzeitiger Zufuhr des Reformats über die oben liegenden realisiert werden. Die Gase werden in diesem Fall in der vertikalen Hauptströmungsrichtung im Gegenstrom über die aktive Fläche geführt. Im analysierten Stack kann durch den Wechsel von Gleich- zu Gegenstrom die Differenz zwischen maximaler und minimaler Stromdichte um 33 % reduziert werden ($j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2/2$, $T_{KM,in} = 160 \text{ °C}$, $\dot{V}_{KM} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$). Obwohl zu Beginn kein sichtbarer Unterschied in der globalen Leistungscharakteristik festgestellt werden konnte, wurde im Betrieb im Gegenstrom im Vergleich zum Betrieb im Gleichstrom eine geringere Alterungsrate beobachtet. Über einen Versuchszeitraum von 750 h wurde die Alterung durch den Wechsel von Gleich- auf Gegenstrom um ein Drittel von $0,15 \text{ mV h}^{-1}$ auf $0,10 \text{ mV h}^{-1}$ reduziert.

Auch in der lokalen Analyse wird die Abhängigkeit der Alterung von der Strömungsführung deutlich. Im gleichstrombetriebenen Stack zeigt sich über der Zeit eine unterschiedlich hohe Degradation in der aktiven Fläche. In der Nähe der Gaseingänge konnte eine Abnahme der lokalen Stromdichte im Verlauf der Versuchsdauer beobachtet werden. Die Beobachtung wurde in Versuchen an einer langen Einzelzelle bestätigt. Es wurde eine Abnahme der lokalen Leistungsdichte in der Nähe der Gaseingänge und durch post mortem Analyse eine vom Eingang zum Ausgang abnehmende Pt-Agglomeration auf der Kathode detektiert. Dies ist ein Beleg für den Zusammenhang zwischen Strömungsführung und Alterung.

Neben der Reaktandenversorgung ist die Betriebstemperatur eine der zentralen Einflussgrößen der Betriebsführung. Die Betriebstemperatur von Stacks wird, wie in Abschnitt 5.3.1 gezeigt, durch die Betriebsparameter des Kühlsystems auf der

einen Seite und die abzuführende Wärmemenge auf der anderen Seite bestimmt. Dabei wird in den getesteten isolierten Shortstacks etwa 60 % bis 65 % der produzierten Wärme über das Kühlmedium ausgetragen. Global betrachtet ergibt sich dabei eine Temperaturdifferenz zwischen Ein- und Auslass. Die lokale Analyse der Temperatur zeigt, dass die Temperaturverteilung aufgrund der Kühlflowfeldstruktur durch einen Anstieg der Temperatur vom oben angeordneten Einlass zum unten liegenden Auslass charakterisiert ist. Eine Reduktion des Kühlmediensstroms ist mit einer erhöhten Temperaturdifferenz über der aktiven Fläche und einer erhöhten mittleren Temperatur verbunden. Im betrachteten Betriebsfenster wird eine maximale Temperaturspreizung in der aktiven Fläche von 7 K ($f_{KM} = 0,5 \text{ L min}^{-1}$) gemessen.

Im Betrieb mit Dieselreformat haben sowohl der Gradient des Temperaturprofils als auch das Temperaturniveau einen signifikanten Einfluss auf die Stromdichtespreizung (Abschnitt 5.3.2). Voraussetzung ist, dass der Einfluss der Anode auf die Stromdichteverteilung dominant ist. Der Grund liegt in der in Einzelzellversuchen quantifizierten und auch in der Literatur gezeigten starken Temperaturabhängigkeit der CO-Vergiftung (Abschnitt 4.1). Daraus eröffnet sich die Möglichkeit, über das Aufprägen eines Temperaturgradienten in Reformatströmungsrichtung zur Homogenisierung der Stromdichteverteilung beizutragen. Dafür müssen Reformat und Kühlmedium im Gleichstrom geführt werden. Das Einstellen eines hohen Temperaturgradienten durch Reduktion des Kühlmediensstroms von $f_{KM} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$ auf $f_{KM} = 0,5 \text{ L min}^{-1}$ kann die Spreizung der Stromdichte um etwa ein Drittel reduzieren (gezeigt für $j = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2/2$, $T_{KM,in} = 160 \text{ °C}$).

Gleichzeitig ist zu beachten, dass eine Temperaturerhöhung sowohl im stationären Betrieb als auch im Stillstand die Alterung von HT-PEFC-Stacks beschleunigt. Bei Anheben der Kühlmedieneinlasstemperatur von $T_{KM,in} = 160 \text{ °C}$ auf $T_{KM,in} = 180 \text{ °C}$ verdoppelt sich die beobachtete Alterungsrate (Abschnitt 6.2). Aus diesem Grund ist beim Anpassen des Temperaturgradienten die Limitierung der mittleren Stack-Temperatur im Hinblick auf eine Optimierung des Alterungsverhaltens wichtig. Andernfalls wird der positive Einfluss der homogenisierten Stromdichte auf die Langzeitstabilität vom negativen Einfluss der erhöhten Betriebstemperatur überlagert.

Mit dieser Arbeit wurde gezeigt, dass das Verständnis des Verhaltens von HT-PEFC-Stacks im Dieselreformatbetrieb eine lokale Analyse des Betriebsverhaltens erfordert. Die Korrelation von Ergebnissen aus Langzeittests und orts aufgelöster Leistungsanalyse legt den Schluss nahe, dass eine Homogenisierung der Stromdichteverteilung über der aktiven Fläche die Langzeitstabilität von HT-PEFC-Stacks erhöhen kann. Durch Umkehr der Kathodenströmungsrichtung und die Erhöhung der Temperaturdifferenz zwischen Anodeneingang und Ausgang kann eine Homogenisierung der Stromdichteverteilung ohne die Notwendigkeit einer Erhöhung der Reaktandenstöchiometrie erreicht werden.

7.2 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Betriebsverhalten von HT-PEFCs hinsichtlich des Einflusses der Betriebsführung auf Wirkungsgrad, Leistungsdichte und Lebensdauer untersucht. Dabei wurden zwei inhaltliche Schwerpunkte gesetzt: (i) Fokussierung auf den HT-PEFC-Betrieb mit Dieselreformat und (ii) Analyse des lokalen Betriebsverhaltens in HT-PEFC-Stacks. Zur lokalen Analyse der Leistungscharakteristik wurde dafür erstmals in die vermessenen HT-PEFC-Stacks eine Platine zur Messung von Stromdichte- und Temperaturverteilung über der aktiven Zellfläche integriert. Es wurden die folgenden wesentlichen Erkenntnisse erarbeitet:

1. Das Verständnis des Betriebsverhaltens von HT-PEFC-Stacks bedarf globaler und lokaler Analyse der Leistungscharakteristik. Am Beispiel des Einflusses der Kathodenstöchiometrie wurde gezeigt, dass ein geringer Einfluss auf die Zellspannung mit einem großen Einfluss auf die Stromdichteverteilung verbunden sein kann.
2. Es gibt eine Korrelation zwischen Stromdichteverteilung und Alterung. Beim Vergleich von Stack-Messungen im Gleich- und Gegenstrom wurde im Gegenstrom eine um ein Drittel geringere Differenz zwischen maximaler und minimaler Stromdichte festgestellt. Ebenfalls um ein Drittel geringer war die gemessene Alterungsrate im Verlauf des Betriebs über 750 h.
3. Im Zuge einer detaillierten Analyse des Einflusses von Reaktandenversorgung und Temperatursteuerung auf die Stromdichteverteilung wurde gezeigt, dass sowohl durch den Wechsel von Gleich- zu Gegenstrom von Reformat und Luft als auch durch die Vergrößerung des Temperaturgradienten in Reformat-Strömungsrichtung die Spreizung der lokalen Stromdichte um jeweils ein Drittel reduziert werden kann.
4. Bei der Verwendung von Reformat als Brenngas kommt es zu Zellspannungsverlusten, die von der H_2 -Konzentration im Brenngas abhängen. Die Präsenz von CO als Katalysatorgift führt zusätzlich zu einer Stromdichte- und Temperaturabhängigkeit des Zellspannungsverlusts. Gleichzeitig wurde jedoch gezeigt, dass die Alterung von Stacks, gemessen unter Referenzbedingungen, bei Versorgung mit Reformat nicht höher ist als im Betrieb mit reinem H_2 .
5. In Stackmessungen und Versuchen mit Einzelzellen wurde gezeigt, dass die Alterung lokal in der aktiven Fläche unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Dies wurde sowohl durch post mortem Analyse des Katalysators in Einzelzellen als auch durch Stromdichteverteilungsmessung in Stacks und Einzelzellen belegt.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Heinzl A, Cappadonia M, Stimming U, Kordesch KV, de Oliveira JCT. Fuel Cells. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2010.
- [2] Costamagna P, Srinivasan S. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects. *J Power Sources*. 2001;102:242-52.
- [3] Wainright JS, Wang JT, Weng D, Savinell RF, Litt M. Acid-doped polybenzimidazoles: a new polymer electrolyte. *J Electrochem Soc*. 1995;142:L121-L3.
- [4] Li Q, Jensen JO, Savinell RF, Bjerrum NJ. High temperature proton exchange membranes based on polybenzimidazoles for fuel cells. *Prog Polym Sci*. 2009;34:449-77.
- [5] Xiao L, Zhang H, Scanlon E, Ramanathan LS, Choe E-W, Rogers D, et al. High-Temperature Polybenzimidazole Fuel Cell Membranes via a Sol-Gel Process. *Chem Mater*. 2005;17:5328-33.
- [6] Samsun RC, Wiethage C, Pasel J, Janßen H, Lehnert W, Peters R. HT-PEFC Systems Operating with Diesel and Kerosene for APU Application. *Energy Procedia*. 2012;29:541-51.
- [7] O'Hayre RP, Cha S-W, Colella WG, Prinz FB. Fuel Cell Fundamentals. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.; 2009.
- [8] Heinzl A, Bandlamudi G, Lehnert W. High Temperature PEMFCs. In: Garche J, editor. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Amsterdam: Elsevier; 2009. p. 951-7.
- [9] Maier W. Phosphorsäureverteilung in Membran-Elektroden-Einheiten dynamisch betriebener Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen: Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 157; 2012.
- [10] Li Q, He R, Jensen JO, Bjerrum NJ. PBI-Based Polymer Membranes for High Temperature Fuel Cells – Preparation, Characterization and Fuel Cell Demonstration. *Fuel Cells*. 2004;4:147-59.
- [11] Peters R. Auxiliary power units for light-duty vehicles, trucks, ships, and airplanes. In: Stolten D, editor. *Hydrogen and Fuel Cells*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2010. p. 681-714.
- [12] Bendzulla A. Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse. Jülich: Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 69; 2010.
- [13] Pinar FJ, Cañizares P, Rodrigo MA, Úbeda D, Lobato J. Scale-up of a high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell based on polybenzimidazole. *J Power Sources*. 2011;196:4306-13.

- [14] Radu R, Zuliani N, Taccani R. Design and experimental characterization of a high-temperature proton exchange membrane fuel cell stack. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*. 2011;8:051007.
- [15] Andreasen SJ, Jespersen JL, Schaltz E, Kaer SK. Characterisation and Modelling of a High Temperature PEM Fuel Cell Stack using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Fuel Cells*. 2009;9:463-73.
- [16] Jensen JO, Li Q, Pan C, Bandur V, Cleemann LN, Bjerrum NJ, et al. A high temperature PEMFC integrated with a diesel reforming system. *Proceedings of the 29th Riso International Symposium on Materials Science: Energy Materials - Advances in Characterisation, Modelling and Application*. 2008.
- [17] Scholta J, Kuhn R, Wazlawik S, Jorissen L. Startup-procedures for a HT-PEMFC stack. *ECS Trans*. 2009;17:325-33.
- [18] Moçotéguy P, Ludwig B, Scholta J, Barrera R, Ginocchio S. Long Term Testing in Continuous Mode of HT-PEMFC Based H₃PO₄/PBI Celtec-P MEAs for Micro-CHP Applications. *Fuel Cells*. 2009;9:325-48.
- [19] Moçotéguy P, Ludwig B, Scholta J, Nedellec Y, Jones DJ, Rozière J. Long-Term Testing in Dynamic Mode of HT-PEMFC H₃PO₄/PBI Celtec-P Based Membrane Electrode Assemblies for Micro-CHP Applications. *Fuel Cells*. 2010;10:299-311.
- [20] Zuliani N. Design and experimental characterization of a 350 W High Temperature PEM fuel cell stack. *Frattura ed Integrità Strutturale*. 2011:29-34.
- [21] Bandlamudi GC, Saborni M, Beckhaus P, Mahlendorf F, Heinzl A. PBI/H₃PO₄ gel based polymer electrolyte membrane fuel cells under the influence of reformates. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*. 2010;7:014501.
- [22] Bandlamudi G. Systematic characterization of HT PEMFCs containing PBI/H₃PO₄ systems. Berlin: Logos Verlag Berlin GmbH; 2011.
- [23] Andreasen SJ, Kaer SK. 400 W high temperature PEM fuel cell stack test. *ECS Trans*. 2007;5:197-207.
- [24] Andreasen SJ, Kær SK. Modelling and evaluation of heating strategies for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell stacks. *Int J Hydrogen Energy*. 2008;33:4655-64.
- [25] Kurz T, Keller J. Heat management in a portable high temperature PEM fuel cell module with open cathode. *Fuel Cells*. 2011;11:518-25.
- [26] Scholta J, Messerschmidt M, Jörissen L, Hartnig C. Externally cooled high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell stack. *J Power Sources*. 2009;190:83-5.
- [27] truma-industry.com [Internet]. Putzbrunn, Deutschland: [cited 2013 April 16]. Available from: <http://www.truma-industry.com/de/de/brennstoffzellen-systeme-vega/technologie.php>.
- [28] Erne F. Stacks for use in Micro-CHP-Systems. 1st international High Temperature PEM Workshop. ZBT Duisburg2012.

- [29] Clearedgepower.com [Internet]. Hillsboro, OR, USA: [cited 2013 April 16]. Available from: <http://www.clearedgepower.com/faqs#t40n136>.
- [30] Serenergy.com [Internet]. Hobro, Denmark: [cited 2013 April 16]. Available from: <http://serenergy.com/products/>.
- [31] Enerfuel.com [Internet]. West Palm Beach, FL, USA: [cited 2013 April 16]. Available from: <http://www.enerfuel.com/solutions/fuel-cell-power-systems/>.
- [32] Emonts B, Blum L, Grube T, Lehnert W, Mergel J, Müller M, et al. Technical Advancement of Fuel-Cell Research and Development. In: Stolten D, Emonts B, editors. Fuel Cell Science and Engineering. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA; 2010.
- [33] Kvesić M. Modellierung und Simulation von Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen. Jülich: Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 158; 2012.
- [34] Supra J, Janßen H, Lehnert W, Stolten D. Temperature distribution in a liquid-cooled HT-PEFC stack. *Int J Hydrogen Energy*. 2013;38:1943-51.
- [35] Janßen H, Supra J, Lüke L, Lehnert W, Stolten D. Development of HT-PEFC stacks in the kW range. *Int J Hydrogen Energy*. 2013;38:4705-13.
- [36] Malcolm W. Chase J. NIST-JANAF Thermochemical Tables Fourth Edition. *J Phys Chem Ref Data*. New York: American Institute of Physics; 1998.
- [37] Oono Y, Sounai A, Hori M. Influence of the phosphoric acid-doping level in a polybenzimidazole membrane on the cell performance of high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources*. 2009;189:943-9.
- [38] Liu Z, Wainright JS, Litt MH, Savinell RF. Study of the oxygen reduction reaction (ORR) at Pt interfaced with phosphoric acid doped polybenzimidazole at elevated temperature and low relative humidity. *Electrochim Acta*. 2006;51:3914-23.
- [39] Kwon K, Kim TY, Yoo DY, Hong S-G, Park JO. Maximization of high-temperature proton exchange membrane fuel cell performance with the optimum distribution of phosphoric acid. *J Power Sources*. 2009;188:463-7.
- [40] Zhang J, Tang Y, Song C, Zhang J. Polybenzimidazole-membrane-based PEM fuel cell in the temperature range of 120–200°C. *J Power Sources*. 2007;172:163-71.
- [41] Oono Y, Fukuda T, Sounai A, Hori M. Influence of operating temperature on cell performance and endurance of high temperature proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources*. 2010;195:1007-14.
- [42] Jalani NH, Ramani M, Ohlsson K, Buelte S, Pacifico G, Pollard R, et al. Performance analysis and impedance spectral signatures of high temperature PBI-phosphoric acid gel membrane fuel cells. *J Power Sources*. 2006;160:1096-103.
- [43] Lobato J, Cañizares P, Rodrigo MA, Linares JJ. PBI-based polymer electrolyte membranes fuel cells: Temperature effects on cell performance and catalyst stability. *Electrochim Acta*. 2007;52:3910-20.

- [44] Das SK, Reis A, Berry KJ. Experimental evaluation of CO poisoning on the performance of a high temperature proton exchange membrane fuel cell. *J Power Sources*. 2009;193:691-8.
- [45] Li Q, He R, Gao J-A, Jensen JO, Bjerrum NJ. The CO poisoning effect in PEMFCs operational at temperatures up to 200°C. *J Electrochem Soc*. 2003;150:A1599-A605.
- [46] Modestov AD, Tarasevich MR, Filimonov VY, Davydova ES. CO tolerance and CO oxidation at Pt and Pt-Ru anode catalysts in fuel cell with polybenzimidazole-H₃PO₄ membrane. *Electrochim Acta*. 2010;55:6073-80.
- [47] Bergmann A, Gerteisen D, Kurz T. Modelling of CO poisoning and its dynamics in HTPEM fuel cells. *Fuel Cells*. 2010;10:278-87.
- [48] Qian G, Benicewicz BC. Fuel impurity effects on high temperature PBI based fuel cell membranes. *ECS Trans*. 2011;41:1441-8.
- [49] Andreasen SJ, Vang JR, Kær SK. High temperature PEM fuel cell performance characterisation with CO and CO₂ using electrochemical impedance spectroscopy. *Int J Hydrogen Energy*. 2011;36:9815-30.
- [50] Korsgaard AR, Refshauge R, Nielsen MP, Bang M, Kær SK. Experimental characterization and modeling of commercial polybenzimidazole-based MEA performance. *J Power Sources*. 2006;162:239-45.
- [51] Taccani R, Zuliani N. Effect of flow field design on performances of high temperature PEM fuel cells: Experimental analysis. *Int J Hydrogen Energy*. 2011;36:10282-7.
- [52] Lobato J, Cañizares P, Rodrigo MA, Linares JJ, Úbeda D, Pinar FJ. Study of the Catalytic Layer in Polybenzimidazole-based High Temperature PEMFC: Effect of Platinum Content on the Carbon Support. *Fuel Cells*. 2010;10:312-9.
- [53] Galbiati S, Baricci A, Casalegno A, Marchesi R. Experimental study of water transport in a polybenzimidazole-based high temperature PEMFC. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37:2462-9.
- [54] Fowler M, Mann RF, Amphlett JC, Peppley BA, Roberge PR. Reliability issues and voltage degradation. In: Vielstich W, Gasteiger HA, Lamm A, editors. *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*: John Wiley & Sons, Ltd.; 2003. p. 663-77.
- [55] Bieringer R, Adler M, Geiss S, Viol M. Gaskets: Important Durability Issues. In: Büchi FN, Inaba M, Schmidt TJ, editors. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*: Springer New York; 2009. p. 271-81.
- [56] Wang H, Turner JA. Austenitic stainless steels in high temperature phosphoric acid. *J Power Sources*. 2008;180:803-7.
- [57] Hartnig C, Schmidt TJ. On a new degradation mode for high-temperature polymer electrolyte fuel cells: How bipolar plate degradation affects cell performance. *Electrochim Acta*. 2011;56:4237-42.
- [58] Kim J-R, Yi JS, Song T-W. Investigation of degradation mechanisms of a high-temperature polymer-electrolyte-membrane fuel cell stack by

- electrochemical impedance spectroscopy. *J Power Sources*. 2012;220:54-64.
- [59] Vogel J. Development of Polybenzimidazole-Based High-Temperature Membrane and Electrode Assemblies for Stationary and Automotive Applications, DOE Report 2DE-FC36-03G013101. Albany, NY: Plug Power Inc.; 2008.
- [60] Modestov AD, Tarasevich MR, Filimonov VY, Zagudaeva NM. Degradation of high temperature MEA with PBI-H₃PO₄ membrane in a life test. *Electrochim Acta*. 2009;54:7121-7.
- [61] Wannek C, Kohnen B, Oetjen H-F, Lippert H, Mergel J. Durability of ABPBI-based MEAs for High Temperature PEMFCs at Different Operating Conditions. *Fuel Cells*. 2008;8:87-95.
- [62] Liu G, Zhang H, Hu J, Zhai Y, Xu D, Shao Z-g. Studies of performance degradation of a high temperature PEMFC based on H₃PO₄-doped PBI. *J Power Sources*. 2006;162:547-52.
- [63] Zhai Y, Zhang H, Xing D, Shao Z-G. The stability of Pt/C catalyst in H₃PO₄/PBI PEMFC during high temperature life test. *J Power Sources*. 2007;164:126-33.
- [64] Hu J, Zhang H, Zhai Y, Liu G, Hu J, Yi B. Performance degradation studies on PBI/H₃PO₄ high temperature PEMFC and one-dimensional numerical analysis. *Electrochim Acta*. 2006;52:394-401.
- [65] Hu J, Zhang H, Zhai Y, Liu G, Yi B. 500 h continuous aging life test on PBI/H₃PO₄ high-temperature PEMFC. *Int J Hydrogen Energy*. 2006;31:1855-62.
- [66] Zhai Y, Zhang H, Liu G, Hu J, Yi B. Degradation Study on MEA in H₃PO₄/PBI High-Temperature PEMFC Life Test. *J Electrochem Soc*. 2007;154:B72-B6.
- [67] Oono Y, Sounai A, Hori M. Long-term cell degradation mechanism in high-temperature proton exchange membrane fuel cells. *J Power Sources*. 2012;210:366-73.
- [68] Schmidt TJ. High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells: Durability Insights. In: Büchi FN, Inaba M, Schmidt TJ, editors. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. New York: Springer Science + Business Media, LLC; 2009. p. 199-221.
- [69] Schmidt TJ. Durability and Degradation in High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells. *ECS Trans*. 2006;1:19-31.
- [70] Schmidt TJ, Baurmeister J. Properties of high-temperature PEFC Celtec®-P 1000 MEAs in start/stop operation mode. *J Power Sources*. 2008;176:428-34.
- [71] Yu S, Xiao L, Benicewicz BC. Durability Studies of PBI-based High Temperature PEMFCs. *Fuel Cells*. 2008;8:165-74.

- [72] Wannek C, Konradi I, Mergel J, Lehnert W. Redistribution of phosphoric acid in membrane electrode assemblies for high-temperature polymer electrolyte fuel cells. *Int J Hydrogen Energy*. 2009;34:9479-85.
- [73] Blurton KF, Kunz HR, Rutt DR. Surface area loss of platinum supported on graphite. *Electrochim Acta*. 1978;23:183-90.
- [74] Oh H-S, Lee J-H, Kim H. Electrochemical carbon corrosion in high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37:10844-9.
- [75] Blank F. Design Requirements for Bipolar Plates and Stack Hardware for Durable Operation. In: Büchi FN, Inaba M, Schmidt TJ, editors. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*. New York: Springer Science + Business Media, LLC; 2009. p. 419-30.
- [76] Cleghorn SJC, Derouin CR, Wilson MS, Gottesfeld S. A printed circuit board approach to measuring current distribution in a fuel cell. *J Appl Electrochem*. 1998;28:663-72.
- [77] Stumper J, Campbell SA, Wilkinson DP, Johnson MC, Davis M. In-situ methods for the determination of current distributions in PEM fuel cells. *Electrochim Acta*. 1998;43:3773-83.
- [78] Wieser C, Helmbold A, inventors; Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., assignee. Method for determining the substance conversion during electrochemical reactions and electrochemical unit. United States Patent 6036838. 2000 Mar 14
- [79] Wieser C, Helmbold A, Gülzow E. A new technique for two-dimensional current distribution measurements in electrochemical cells. *J Appl Electrochem*. 2000;30:803-7.
- [80] Kraume R, inventor. Kraume, Ralf, assignee. Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung der Stromdichterverteilung, Temperaturverteilung und Druckverteilung über den Querschnitt eines Leiters. Deutsches Patent- und Markenamt DE 102 13 479 A 1. 2003 Oct 16
- [81] Splusplus.com [Internet]. Egling/Thanning: S++ Simulation Services Ralf Kraume [cited 2012 Jan 4]. Available from: <http://www.splusplus.com/>.
- [82] Hauer K-H, inventor. Volkswagen AG, assignee. Verfahren zur Bestimmung der Stromdichterverteilung in Brennstoffzellenstacks durch Messung des den Stack umgebenden magnetischen Feldes. Deutsches Patent- und Markenamt DE 100 03 584 A 1. 2001 Aug 2
- [83] Hauer K-H, Potthast R, Wüster T, Stolten D. Magnetotomography - A new method for analysing fuel cell performance and quality. *J Power Sources*. 2005;143:67-74.
- [84] Candusso D, Poirot-Crouvezier JP, Bador B, Rullière E, Soulier R, Voyant JY. Determination of current density distribution in proton exchange membrane fuel cells. *The European Physical Journal Applied Physics*. 2004;25:67-74.

- [85] Wannert M. Stabile Algorithmen für die Magnetotomographie an Brennstoffzellen: Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 64; 2010.
- [86] Brett DJL, Atkins S, Brandon NP, Vesovic V, Vasileiadis N, Kucernak AR. Measurement of the current distribution along a single flow channel of a solid polymer fuel cell. *Electrochem Commun.* 2001;3:628-32.
- [87] Mench MM, Wang CY, Ishikawa M. In situ current distribution measurements in polymer electrolyte fuel cells. *J Electrochem Soc.* 2003;150:A1052-A9.
- [88] Mench MM, Wang CY. An in situ method for determination of current distribution in PEM fuel cells applied to a direct methanol fuel cell. *J Electrochem Soc.* 2003;150:A79-A85.
- [89] Natarajan D, Van Nguyen T. Effect of electrode configuration and electronic conductivity on current density distribution measurements in PEM fuel cells. *J Power Sources.* 2004;135:95-109.
- [90] Sun H, Zhang G, Guo L-J, Liu H. A novel technique for measuring current distributions in PEM fuel cells. *J Power Sources.* 2006;158:326-32.
- [91] Siroma Z, Fujiwara N, Ioroi T, Yamazaki S-i, Senoh H, Yasuda K, et al. Transient phenomena in a PEMFC during the start-up of gas feeding observed with a 97-fold segmented cell. *J Power Sources.* 2007;172:155-62.
- [92] Gerteisen D, Mérida W, Kurz T, Lupotto P, Schwager M, Hebling C. Spatially resolved voltage, current and electrochemical impedance spectroscopy measurements. *Fuel Cells.* 2011;11:339-49.
- [93] Yoon Y-G, Lee W-Y, Yang T-H, Park G-G, Kim C-S. Current distribution in a single cell of PEMFC. *J Power Sources.* 2003;118:193-9.
- [94] Geiger AB, Eckl R, Wokaun A, Scherer GG. An approach to measuring locally resolved currents in polymer electrolyte fuel cells. *J Electrochem Soc.* 2004;151:A394-A8.
- [95] Zhang G, Guo L, Ma L, Liu H. Simultaneous measurement of current and temperature distributions in a proton exchange membrane fuel cell. *J Power Sources.* 2010;195:3597-604.
- [96] Noponen M, Mennola T, Mikkola M, Hottinen T, Lund P. Measurement of current distribution in a free-breathing PEMFC. *J Power Sources.* 2002;106:304-12.
- [97] Noponen M, Hottinen T, Mennola T, Mikkola M, Lund P. Determination of mass diffusion overpotential distribution with flow pulse method from current distribution measurements in a PEMFC. *J Appl Electrochem.* 2002;32:1081-9.
- [98] Hakenjos A, Muenter H, Wittstadt U, Hebling C. A PEM fuel cell for combined measurement of current and temperature distribution, and flow field flooding. *J Power Sources.* 2004;131:213-6.

- [99] Ghosh PC, Wüster T, Dohle H, Kimiaie N, Mergel J, Stolten D. In situ approach for current distribution measurement in fuel cells. *J Power Sources*. 2006;154:184-91.
- [100] Eckl R. Messung und Modellierung lokaler Phänomene in Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen. München: Ph.D. thesis TU München; 2007.
- [101] Hartnig C, Manke I, Kardjilov N, Hilger A, Grünerbel M, Kaczerowski J, et al. Combined neutron radiography and locally resolved current density measurements of operating PEM fuel cells. *J Power Sources*. 2008;176:452-9.
- [102] Geske M, Heuer M, Heideck G, Styczynski ZA. Current density distribution mapping in PEM fuel cells as an instrument for operational measurements. *Energies*. 2010;3:770-83.
- [103] Kulikovskiy AA, Schmitz H, Wippermann K, Mergel J, Fricke B, Sanders T, et al. DMFC: Galvanic or electrolytic cell? *Electrochem Commun*. 2006;8:754-60.
- [104] Sauer DU, Sanders T, Fricke B, Baumhöfer T, Wippermann K, Kulikovskiy AA, et al. Measurement of the current distribution in a direct methanol fuel cell - confirmation of parallel galvanic and electrolytic operation within one cell. *J Power Sources*. 2008;176:477-83.
- [105] Schröder A, Wippermann K, Mergel J, Lehnert W, Stolten D, Sanders T, et al. Combined local current distribution measurements and high resolution neutron radiography of operating direct methanol fuel cells. *Electrochem Commun*. 2009;11:1606-9.
- [106] Lobato J, Cañizares P, Rodrigo MA, Pinar FJ, Úbeda D. Study of flow channel geometry using current distribution measurement in a high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell. *J Power Sources*. 2011;196:4209-17.
- [107] Úbeda D, Pinar F, Orozco D, Cañizares P, Rodrigo M, Lobato J. Life study of a PBI-PEM fuel cell by current distribution measurement. *J Appl Electrochem*. 2012;42:711-8.
- [108] Moser H, Perchthaler M, Hacker V, Siebenhofer M. Experimental study of CO and temperature impact on High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell (HT-PEM FC) performance and current distribution. AICHE Annual Meeting Conference Proceedings, Nashville, TN, US2009.
- [109] Siegel C, Bandlamudi G, Filusch F, Heinzl A. Locally resolved measurements in a segmented HTPEM fuel cell with straight flow-fields. *Fuel Cells*. 2011;11:489-500.
- [110] Siegel C, Bandlamudi G, Heinzl A. Solid-phase temperature measurements in a HTPEM fuel cell. *Int J Hydrogen Energy*. 2011;36:12977-90.
- [111] Lüke L, Janßen H, Lehnert W, Stolten D. Current density distribution measurement in HT-PEFC stacks operated with reformat gas from middle distillates. *ECS Trans*. 2011;41:1935-41.

- [112] Lüke L, Janßen H, Kvesić M, Lehnert W, Stolten D. Performance analysis of HT-PEFC stacks. *Int J Hydrogen Energy*. 2012;37:9171-81.
- [113] Wüster T. Entwicklung und Modellierung eines Polymerelektrolyt-Brennstoffzellenstapels der 5 kW Klasse. Jülich: Forschungszentrum Jülich GmbH; 2005.
- [114] Siebert BRL, Sommer K-D. Weiterentwicklung des GUM und Monte-Carlo-Techniken. *Technisches Messen*. 2004;71.
- [115] Eckl R, Grinzinger R, Lehnert W. Current distribution mapping in polymer electrolyte fuel cells - A finite element analysis of measurement uncertainty imposed by lateral currents. *J Power Sources*. 2006;154:171-9.
- [116] Schröder A. Wasseraustrag aus den Kathodenkanälen von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen. Jülich: Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 115; 2011.
- [117] Vogel W, Lundquist L, Ross P, Stonehart P. Reaction pathways and poisons—II: The rate controlling step for electrochemical oxidation of hydrogen on Pt in acid and poisoning of the reaction by CO. *Electrochim Acta*. 1975;20:79-93.
- [118] Dhar HP, Christner LG, Kush AK. Nature of CO Adsorption during H₂ Oxidation in Relation to Modeling for CO Poisoning of a Fuel Cell Anode. *J Electrochem Soc*. 1987;134:3021-6.
- [119] Kulikovskiy AA, Kucernak A, Kornyshev AA. Feeding PEM fuel cells. *Electrochim Acta*. 2005;50:1323-33.
- [120] Mamlouk M, Sousa T, Scott K. A High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Model for Reformate Gas. *Int J Hydrogen Energy*. 2011;2011:18.
- [121] Smolinka T, Heinen M, Chen YX, Jusys Z, Lehnert W, Behm RJ. CO₂ reduction on Pt electrocatalysts and its impact on H₂ oxidation in CO₂ containing fuel cell feed gas - A combined in situ infrared spectroscopy, mass spectrometry and fuel cell performance study. *Electrochim Acta*. 2005;50:5189-99.
- [122] de Bruijn FA, Papageorgopoulos DC, Sitters EF, Janssen GJM. The influence of carbon dioxide on PEM fuel cell anodes. *J Power Sources*. 2002;110:117-24.
- [123] Bird RB, Stewart WE, Lightfoot EN. *Transport Phenomena*, Revised 2nd Edition. New York: John Wiley & Sons; 2007.
- [124] Sustersic MG, Córdova O. R, Triaca WE, Arvía AJ. The Electrosorption of Methane and Its Potentiodynamic Electrooxidation on Platinized Platinum. *J Electrochem Soc*. 1980;127:1242-8.
- [125] Taylor AH, Brummer SB. Adsorption and oxidation of hydrocarbons on noble metal electrodes. VIII. Composition of adsorbed methane and rate-limiting step in the overall methane to carbon dioxide reaction. *The Journal of Physical Chemistry*. 1969;73:2397-403.

- [126] Sousa T, Mamlouk M, Scott K. An isothermal model of a laboratory intermediate temperature fuel cell using PBI doped phosphoric acid membranes. *Chem Eng Sci.* 2010;65:2513-30.
- [127] Ma Y-L, Wainright JS, Litt MH, Savinell RF. Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells. *J Electrochem Soc.* 2004;151:A8-A16.
- [128] Wang JT, Savinell RF, Wainright J, Litt M, Yu H. A H₂/O₂ fuel cell using acid doped polybenzimidazole as polymer electrolyte. *Electrochim Acta.* 1996;41:193-7.
- [129] Kvesić M, Reimer U, Froning D, Lüke L, Lehnert W, Stolten D. 3D modeling of a 200 cm² HT-PEFC short stack. *Int J Hydrogen Energy.* 2012;37:2430-9.
- [130] Kvesić M, Reimer U, Froning D, Lüke L, Lehnert W, Stolten D. 3D modeling of an HT-PEFC stack using reformat gas. *Int J Hydrogen Energy.* 2012;37:12438-50.
- [131] Lehnert W, Grünerbel M, Mergel J, Wippermann K, Scharmann H, Kulikovskiy A, et al. Niedertemperatur-Brennstoffzellen – Stand und Perspektiven der PEMFC. *Wasserstoff und Brennstoffzellen - Energieforschung im Verbund.* 2005:94--100.
- [132] Kulikovskiy AA, Scharmann H, Wippermann K. Dynamics of fuel cell performance degradation. *Electrochem Commun.* 2004;6:75-82.
- [133] Kwon K, Park JO, Yoo DY, Yi JS. Phosphoric acid distribution in the membrane electrode assembly of high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Electrochim Acta.* 2009;54:6570-5.
- [134] Sigracet BPP 4 [Internet]. Osterode am Harz: Eisenhuth GmbH & Co. KG [cited 2013 Mar 19]. Available from: http://www.eisenhuth.com/pdf/SIGRACET_Datenblaetter.pdf.
- [135] Fragol. Datasheet FRAGOL THERM S-15-A. <http://www.fragol.de>. 2011.

9 Anhang

9.1 Anhang zu Kapitel 2

9.1.1 Zusammensetzung von Dieselreformat

Die Reformatzusammensetzung hängt vom gewählten Kraftstoff und den Reformierungsparametern ab. Zur Berechnung wurde für „Ultimate“ Diesel eine repräsentative Summenformel von $C_{19}H_{38}$ angesetzt. Sie entspricht bezüglich der Molmasse der durchschnittlichen Molmasse von „Ultimate“ Diesel und spiegelt auch dessen durchschnittliches Wasserstoff-Kohlenstoff-Verhältnis wieder. Die Reformierung wird in den am IEK-3 getesteten Systemen üblicherweise mit einem O_2/C -Verhältnis von $n(O_2)/n(C) = 0,47$ und einem H_2O/C -Verhältnis von $n(H_2O)/n(C) = 1,9$ durchgeführt [6]. Dadurch wird ein vollständiger Umsatz des Kraftstoffs gewährleistet. Sind darüber hinaus die Konzentrationen von CO und CH_4 im Reformat bekannt, lässt sich die Reformatzusammensetzung berechnen.

Die Konzentrationen von CO und CH_4 am Ausgang des Brenngaserzeugungsmoduls hängen dabei maßgeblich vom Temperaturniveau der Reaktoren ab. Methan wird in einer Nebenreaktion im Reformier gebildet. Durch gute Reaktionsführung können Methankonzentrationen unter 0,1 Vol.-% realisiert werden. Das während der Reformierung entstandene CO wird in der Wassergas-Shift-Reaktion mit H_2O in CO_2 und H_2 umgewandelt. In Abhängigkeit von der Reaktionsführung wurden CO-Konzentrationen von unter 0,6 Vol.-% bis deutlich über 2,0 Vol.-% am Ausgang des Brenngaserzeugungsmoduls gemessen [6].

Reformat-Zusammensetzungen beim Einsatz von Aral „Ultimate“ Diesel, die unter Vorgabe der Konzentrationen von CO und CH_4 berechnet wurden, sind in Tabelle 9.1 aufgeführt. Um den Einfluss der CO-Konzentration auf die Zusammensetzung des Reformats zu zeigen, werden in Tabelle 9.1 zwei verschiedene Fälle präsentiert. Im ersten Fall liegt die Konzentration des CO im getrockneten Reformat bei 1,0 Vol.-% im zweiten bei 2,0 Vol.-%. Es wird jeweils die Zusammensetzung des feuchten Reformats und die sich im Falle einer Trocknung ergebende Zusammensetzung angegeben. Die CH_4 -Konzentration im Reformat wurde in beiden Fällen mit 0,1 Vol.-% angenommen.

Tabelle 9.1: Reformatzusammensetzung unter Einsatz von Aral „Ultimate“ Diesel (Vol.-%)

	1 Vol.-% CO		2 Vol.-% CO	
	feucht	trocken	feucht	trocken
Wasserstoff (H ₂)	32,6	41,9	31,8	41,3
Stickstoff (N ₂)	28,5	36,6	28,5	37,0
Kohlenmonoxid (CO)	0,8	1,0	1,5	2,0
Kohlendioxid (CO ₂)	15,5	19,9	14,7	19,1
Wasser (H ₂ O)	22,2	0	23,0	0
Methan (CH ₄)	0,1	0,1	0,1	0,1
Argon (Ar)	0,4	0,5	0,4	0,5

Auffällig sind die geringen H₂-Konzentrationen von unter 33 Vol.-% im feuchten beziehungsweise unter 42 Vol.-% im getrockneten Reformat, die sich aus der Wahl des Kraftstoffs und den eingestellten Reformierungsparametern ergeben. Werden Kraftstoffe mit höherem H₂-C-Verhältnis eingesetzt, erhöht sich der H₂-Anteil im Reformat. In Folge der CO-Konzentrationsänderung ändert sich die H₂-Konzentration nur um 0,6 Vol.-%-Punkte bis 0,8 Vol.-%-Punkte. Eine vollständige Trocknung des Reformats erhöht die H₂-Konzentration um ca. 9 Vol.-%-Punkte.

9.1.2 Alterungsraten von Stacks und Einzelzellen

In Tabelle 9.2 und Tabelle 9.3 sind publizierte Daten für die Alterung von Stacks und Einzelzellen mit HT-PEFC-MEAs im Dauerversuch angegeben. Wie bereits beschrieben, ist ein Vergleich der absoluten Werte, die zum Teil bei sehr verschiedenen Betriebsbedingungen gewonnen wurden, nicht sinnvoll. Darüber hinaus ist die Alterungsrate oft nicht konstant, sondern nimmt oft insbesondere zum Ende des Versuchs stark zu.

Tabelle 9.2: Alterungsraten von HT-PEFC-Stacks

MEA-Typ	Alterungsrate	Betriebsdauer	Betriebsbedingungen
Celtec®-P1000, 100cm ² , 24 Zellen [18]	200-400 $\mu\text{V h}^{-1}$	660 h	160°C, 0,4 A cm ⁻² , $\lambda = 1,4 / 2$, Ref ⁶ ./Luft (trocken)
BASF in-house, 440 cm ² , 16 Zellen [59](S.45)	13 $\mu\text{V h}^{-1}$ bis 3000 h danach stark anstei- gend	7200 h	160°C, 0,2 A cm ⁻² , $\lambda = 1,2 / 2$, H ₂ /Luft (tro- cken)
Eigenproduktion, 120 cm ² , 6 Zellen [58]	16 $\mu\text{V h}^{-1}$ bis 2000 h danach 53 $\mu\text{V h}^{-1}$	4000 h	150°C, 0,2 A cm ⁻² , $\lambda = 1,2 / 2$, H ₂ /Luft (tro- cken)

Der Blick in Tabelle 9.2 zeigt vor allem, dass die publizierten Alterungsraten für HT-PEFC-Stacks sehr stark streuen. Es wurden Werte von 13 bis 400 $\mu\text{V h}^{-1}$ gemessen. Dabei altern die verschiedenen Zellen im Stack unterschiedlich schnell. So erhöhte sich die Spreizung der Zellspannungen bei Vogel [59](S.44) von 20 auf 80 mV.

Tabelle 9.3: Alterungsraten von HT-PEFC Einzelzellen (alle Gase trocken)

MEA-Typ	Alterungsrate	Betriebsdauer	Betriebsbedingungen
Eigenproduktion, 7,8 cm ² [65]	150 $\mu\text{V h}^{-1}$	500 h	150°C, 0,64 A cm ⁻² , $\lambda = 2,9 / 5,8$, H ₂ /O ₂
Eigenproduktion, 25 cm ² [41]	12 $\mu\text{V h}^{-1}$	6400 h	170°C, 0,2 A cm ⁻² , $\lambda = 3,7 / 3,7$, H ₂ /Luft
Eigenproduktion, 25 cm ² [60]	25 $\mu\text{V h}^{-1}$	763 h	160°C, 0,2 A cm ⁻² , $\lambda = 1,3 / 1,8$, H ₂ /Luft
Celtec®-P1000, 50 cm ² [69]	6 $\mu\text{V h}^{-1}$	18000 h	160°C, 0,2 A cm ⁻² , $\lambda = 1,2 / 2$, H ₂ /Luft

Auch für Einzelzellen wurden sehr unterschiedliche Ergebnisse publiziert. Dabei ist eine starke Streuung der Alterungsraten abhängig von Material, Herstellung und Betriebsbedingungen zu beobachten.

⁶ Zusammensetzung: 70 Vol.-% H₂, 29 Vol.-% CO₂, 1 Vol.-% CO

9.1.3 Abhängigkeit der Alterung von der Last nach [59]

In vergleichenden Alterungsexperimenten wurde die Alterung bei konstanter Stromdichte von $j = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ oder $j = 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ und im Lastwechsel zwischen beiden Werten untersucht [59](S.55ff). Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.4 zusammengefasst. Dabei wurden zwei Zellen im Lastwechsel zwischen beiden Stromdichten (Z1, Z2), zwei Zellen konstant bei $j = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ (Z3, Z4) und zwei Zellen konstant bei $j = 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$ (Z5, Z6) über 400 h betrieben.

Tabelle 9.4: Alterungsraten bei unterschiedlicher Last aus [59](S.58ff)

	Lastwechsel (Z1, Z2)	konstanter Strom (Z3-Z6)
$j = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$	31 $\mu\text{V h}^{-1}$ (Z1), 34 $\mu\text{V h}^{-1}$ (Z2)	36 $\mu\text{V h}^{-1}$ (Z3), 65 $\mu\text{V h}^{-1}$ (Z4)
$j = 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$	43 $\mu\text{V h}^{-1}$ (Z1), 40 $\mu\text{V h}^{-1}$ (Z2)	41 $\mu\text{V h}^{-1}$ (Z5), 55 $\mu\text{V h}^{-1}$ (Z6)

Versuchsbedingungen: jeweils 400 h Betrieb von sechs 45 cm² Einzelzellen, Lastwechsel in 15 Minuten Intervallen, T = 180 °C, H₂ / Luft, $f_{\text{AVK}} = 150 / 600 \text{ ml min}^{-1}$ ($\lambda_{\text{AVK}} = 1,2 / 2 @ 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$), Anode befeuchtet (TP = 55 °C)

Die auffällig hohe Alterung von Z4 wurde auf eine bereits zu Beginn des Dauerversuchs festgestellte vergleichsweise schlechte Zellperformance zurückgeführt. Die Daten zeigen, dass die abgelesene Alterungsrate mit der Stromdichte, an der sie ermittelt wird, steigt. Gleichzeitig scheinen aber weder die Höhe der Stromdichte noch die Betriebsweise mit Lastwechseln oder konstantem Strom die Alterungsraten gemessen an den beiden verschiedenen Stromdichten zu beeinflussen. So wäre im Falle einer Abhängigkeit der Alterung von der Stromdichte für die Zellen, die unter Lastwechsel betrieben wurden eine höhere Alterungsrate zu erwarten als für die Zellen, die bei konstanter Last von $j = 0,2 \text{ mA cm}^{-2}$ betrieben wurden. Schließlich wurden die im Lastwechsel betriebenen Zellen zur Hälfte der Zeit bei $j = 0,4 \text{ mA cm}^{-2}$, also einer höheren mittleren Stromdichte betrieben.

9.2 Anhang zu Kapitel 3

9.2.1 Leistungscharakteristik verschiedener MEA-Chargen

In Abbildung 9.1 und Abbildung 9.2 wird die Schwankung der Leistung von Celtec[®]-P1000 MEAs zu Betriebsbeginn deutlich. Die Unterschiede zwischen den MEAs auch innerhalb einer Charge treten bei höherer Stromdichte und im Reformbetrieb noch deutlicher zu Tage.

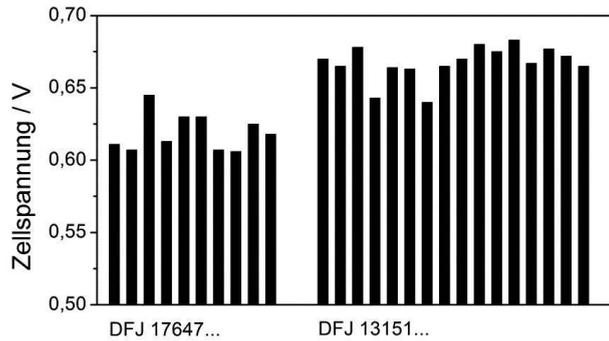


Abbildung 9.1: Zellspannung von Celtec®-P1000 MEAs zweier Chargen im Einzelzellbetrieb zu Betriebsbeginn ($0,2 \text{ A cm}^{-2}$, H_2/Luft , $T = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda_{A/K} = 2/2$)

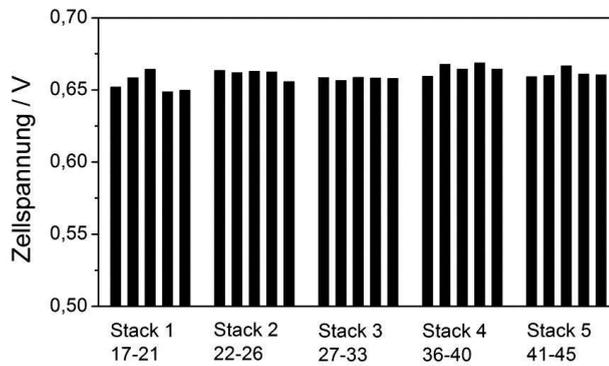


Abbildung 9.2: Zellspannung von Celtec®-P1000 MEAs einer Charge (Seriennummern zwischen 1423000-17 und 1423000-45) im Stackbetrieb zu Betriebsbeginn ($0,2 \text{ A cm}^{-2}$, H_2/Luft , $T_{KM, \text{ein}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $f_{KM} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$, $\lambda_{A/K} = 2/2$)

9.2.2 Datenblätter lange Zelle

Forschungszentrum Jülich in der Helmholtz-Gemeinschaft				HT-PEFC Datenblatt				Lange Zelle			
IEK-3 Messraum III											
Auftraggeber : Lukas Lücke		Datum : 20.07.12		MEA-Bezeichnung: 20120720_MEA_1				Kennung:			
Anode: Anode		Dicke: 357 µm		Kathode: Kathode		Dicke: 357 µm					
Katalysatorschicht					Katalysatorschicht						
Katalysator	Typ	Hersteller	Lot-Nr.	mg/cm ²	ϕ%	Katalysator	Typ	Hersteller	Lot-Nr.	mg/cm ²	ϕ%
Kohle	Pt/C 20%	Johnson Matthey	128373001	0,92	12,1	Kohle	Pt/C 20%	Johnson Matthey	128373001	0,92	12,1
Dispersionsmittel	1:1(1-Propanol:Isopropanol)			3,69	48,5	Dispersionsmittel	1:1(1-Propanol:Isopropanol)			3,69	48,5
Additiv 1	PTFE	Dyneon	CM310A1028	0,00	0,0	Additiv 1	PTFE	Dyneon	CM310A1028	0,00	0,0
Additiv 2				3,00	39,4	Additiv 2				3,00	39,4
Säureimprägn.						Säureimprägn.					
Herstellungsverfahren: Rakel					Herstellungsverfahren: Rakel						
Diffusionsschicht: H2315 CX 165					Diffusionsschicht: H2315 CX 165						
Diffusionsschicht GDL					Diffusionsschicht GDL						
Substrat	Vlies	Freudenberg	VE 755-2.0.2			Substrat	Vlies	Freudenberg	VE 755-2.0.2		
Ruß						Ruß					
PTFE						PTFE					
Additiv 1						Additiv 1					
Additiv 2						Additiv 2					
Additiv 3						Additiv 3					
Herstellungsverfahren:					Herstellungsverfahren:						
Pressbedingungen			Membran			Sonstiges			Anmerkungen		
Temperatur:	°C	Typ:	AM-55	Zellfläche:	217	cm ²	Flowfield-Nr.: Lange Zelle				
Druck:	kN/cm ²	Lot.-Nr.:	M17591111	Subgasket	nein	ja/nein					
Dauer:	Minuten	Dicke:	88,6	µm	Dichtungsdicke	300	µm				
Pressdatum:		Kond. Datum:	19.07.2012	Spalt:	---	µm					
MEA-Dicke:	µm	Kond. Art:	Säurebad	Anzugsmoment:	7	Nm					
		Säurebelastung:	471	Gew.-%	Stdd.Einfahrpr.	ja	ja/nein				

Abbildung 9.3: Datenblatt lange Zelle Nr.1

Forschungszentrum Jülich in der Helmholtz-Gemeinschaft				HT-PEFC Datenblatt				Lange Zelle			
IEK-3 Messraum III											
Auftraggeber : Lukas Lücke		Datum : 25.09.12		MEA-Bezeichnung: 20120925_MEA_1				Kennung:			
Anode: Anode		Dicke: 354 µm		Kathode: Kathode		Dicke: 354 µm					
Katalysatorschicht					Katalysatorschicht						
Katalysator	Typ	Hersteller	Lot-Nr.	mg/cm ²	ϕ%	Katalysator	Typ	Hersteller	Lot-Nr.	mg/cm ²	ϕ%
Kohle	Pt/C 20%	QuinTech		0,98	12,1	Kohle	Pt/C 20%	QuinTech		0,98	12,1
Dispersionsmittel	1:1(1-Propanol:Isopropanol)			3,92	48,5	Dispersionsmittel	1:1(1-Propanol:Isopropanol)			3,92	48,5
Additiv 1	PTFE	Dyneon	CM310A1028	0,00	0,0	Additiv 1	PTFE	Dyneon	CM310A1028	0,00	0,0
Additiv 2				3,18	39,3	Additiv 2				3,18	39,3
Säureimprägn.						Säureimprägn.					
Herstellungsverfahren: Rakel					Herstellungsverfahren: Rakel						
Diffusionsschicht: H2315 CX 165					Diffusionsschicht: H2315 CX 165						
Diffusionsschicht GDL					Diffusionsschicht GDL						
Substrat	Vlies	Freudenberg	VE 755-2.0.2			Substrat	Vlies	Freudenberg	VE 755-2.0.2		
Ruß						Ruß					
PTFE						PTFE					
Additiv 1						Additiv 1					
Additiv 2						Additiv 2					
Additiv 3						Additiv 3					
Herstellungsverfahren:					Herstellungsverfahren:						
Pressbedingungen			Membran			Sonstiges			Anmerkungen		
Temperatur:	°C	Typ:	AM-55	Zellfläche:	217	cm ²	Flowfield-Nr.: Lange Zelle				
Druck:	kN/cm ²	Lot.-Nr.:	M17591111	Subgasket	nein	ja/nein					
Dauer:	Minuten	Dicke:	82,3	µm	Dichtungsdicke	300	µm				
Pressdatum:		Kond. Datum:	24.09.2012	Spalt:	---	µm					
MEA-Dicke:	µm	Kond. Art:	Säurebad	Anzugsmoment:	ja	Nm					
		Säurebelastung:	471	Gew.-%	Stdd.Einfahrpr.	ja	ja/nein				

Abbildung 9.4: Datenblatt lange Zelle Nr.2

9.2.3 Daten Monte-Carlo-Simulation

Der mathematische Zusammenhang, der in der Monte-Carlo-Simulation genutzt wurde, kann mit Gleichung 9.1 beschrieben werden.

$$Y = c_0 + c_1 X_1 + c_2 X_2 + c_3 X_3 + c_4 X_4 + c_5 X_5 \quad (\text{Gl. 9.1})$$

Dabei ist c_0 die Zellspannung am betrachteten Betriebspunkt. Die Konstanten c_1 bis c_5 beschreiben die ermittelte lineare Abhängigkeit der Zellspannung von den Betriebsparametern, die durch Linearisierung experimenteller Daten ermittelt wurden. In Tabelle 9.5 sind die den Betriebspunkten zuzuordnenden Fehlerintervalle, die sich aus den Mess- bzw. Einstelltoleranzen der verschiedenen Teststandskomponenten ergeben, angegeben. In Tabelle 9.6 und Tabelle 9.7 finden sich die Werte für die Konstanten, die die Abhängigkeit von den Betriebsparametern am betrachteten Betriebspunkt in der Monte-Carlo-Simulation beschreiben.

Tabelle 9.5: Fehlerintervalle der Eingangsgrößen $\xi_{i,\max} - \xi_{i,\text{mittel}}$ ($T = 160 \text{ °C}$ und $\lambda = 2/2$)

	0,2 A cm ⁻²	0,4 A cm ⁻²
Temperatur	2,2 K (Typ K), 1,0 K (Typ T)	
CO-Konzentration	0,1 Vol.-%	
Last	0,002 A cm ⁻²	
Durchfluss Anode	2,4 mL min ⁻¹	2,75 mL min ⁻¹
Durchfluss Kathode	5 mL min ⁻¹	6 mL min ⁻¹

Tabelle 9.6: Parameter für die linearisierte Abhängigkeit der Zellspannung von den Eingangsgrößen (2,0 Vol.-% CO, 98 Vol.-% H₂) ($T = 160 \text{ °C}$ und $\lambda = 2/2$)

	0,2 A cm ⁻²	0,4 A cm ⁻²
Zellspannung (c_0)	607 mV	516 mV
Temperatur (c_1)	2,1 mV K ⁻¹	4,9 mV K ⁻¹
CO-Konzentration (c_2)	-6 mV Vol.-% ⁻¹	-12 mV Vol.-% ⁻¹
Last (c_3)	-473 mV A ⁻¹ cm ²	
Durchfluss Anode (c_4)	0,011 mV mL ⁻¹ min	0,021 mV mL ⁻¹ min
Durchfluss Kathode (c_5)	0,056 mV mL ⁻¹ min	0,045 mV mL ⁻¹ min

Tabelle 9.7: Parameter für die linearisierte Abhängigkeit der Zellspannung von den Eingangsgrößen (100 Vol.-% H₂) ($T = 160\text{ °C}$ und $\lambda = 2/2$); $c_2 = c_4 = 0$, da keine Abhängigkeit von CO-Konzentration und Anodendurchfluss vorhanden

	0,2 A cm ⁻²	0,4 A cm ⁻²
Zellspannung (c_0)	622 mV	553 mV
Temperatur (c_1)	0,95 mV K ⁻¹	1,18 mV K ⁻¹
Last (c_3)	-354 mV A ⁻¹ cm ²	
Durchfluss Kathode (c_5)	0,019 mV mL ⁻¹ min	0,023 mV mL ⁻¹ min

9.2.4 Ergänzungen zur Berechnung der Querleitfähigkeit

Die Abhängigkeit der Widerstände von der Geometrie

Das Bipolarplattenmaterial weist laut Hersteller eine spezifische Leitfähigkeit von $r_g = 240\ \mu\Omega\text{ m}$ senkrecht zur Plattenebene und von $r_q = 50\ \mu\Omega\text{ m}$ parallel zur Plattenebene auf [134]. Der Widerstand senkrecht zur Plattenebene $R_{BPP,g}$ ergibt sich aus Gl. 9.1. A ist dabei die Querschnittsfläche, über der der Strom in das Segment eintritt.

$$R_{BPP,g} = \frac{r_g \frac{1}{2} d_{BPP}}{A} \quad (\text{Gl. 9.1})$$

Der Widerstand zwischen zwei Segmenten $R_{BPP,q}$ berechnet sich nach Gl. 9.2. Dabei wird als Leitungsweg der Abstand der Mittelpunkte zweier Segmente a_{Segment} und als Fläche die gemeinsame Fläche zweier benachbarter Segmente B angesetzt.

$$R_{BPP,q} = \frac{r_q \frac{1}{2} a_{\text{Segment}}}{B} \quad (\text{Gl. 9.2})$$

In Abhängigkeit von der Anzahl der simulierten Segmente n ergibt sich der Abstand der Mittelpunkte zweier benachbarter Segmente, der der Breite der Segmente entspricht, gemäß Gl. 9.3.

$$a_{\text{Segment}} = \frac{b_{BPP}}{n} \quad (\text{Gl. 9.3})$$

Die gemeinsame Fläche zwischen zwei Segmenten B lässt sich mit Gl. 9.4 auf die Fläche des Stromeintritts A zurückführen.

$$B = A \frac{d_{BPP}}{a_{Segment}} \quad (\text{Gl. 9.4})$$

Variation der Segmentzahl

Unter der Voraussetzung, dass bei der Variation der Segmentzahl n der flächenbezogene Widerstand der Platine konstant bleibt, wurde im Modell die Anzahl der Segmente variiert. Für $n = 2, 4, 8, 16$ wird in Abbildung 9.5 der vorgegebene ein-tretende Segmentstrom sowie der berechnete Strom in den Segmenten der Messplatine dargestellt.

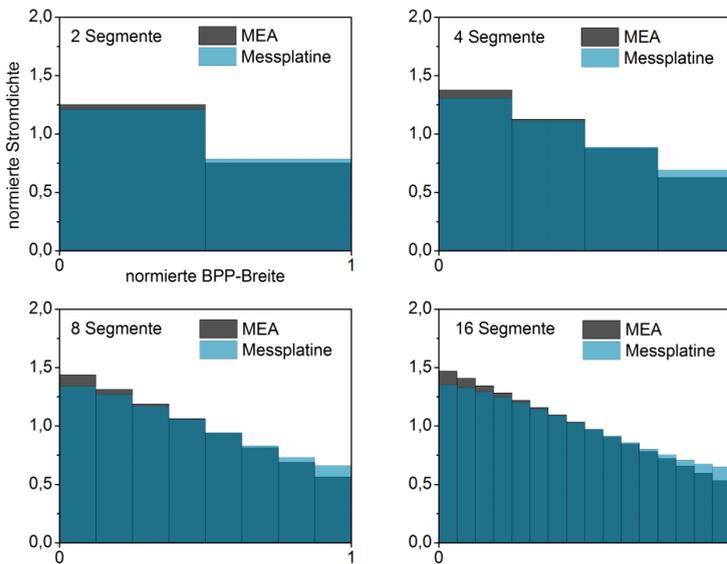


Abbildung 9.5: Segmentstrom am Übergang von MEA zur BPP und am Übergang von BPP zur Messplatine unter Variation der Anzahl der Segmente ($b_{BPP} = 80 \text{ mm}$, $d_{BPP} = 3 \text{ mm}$)

Dem vorgegebenen Segmentstrom liegt ein auf die mittlere Stromdichte normierter linearer Stromdichteverlauf von 1,5 bis 0,5 zu Grunde. In Abbildung 9.6 wird die Differenz zwischen Ein- und Ausgangsstrom in den verschiedenen Segmenten dargestellt.

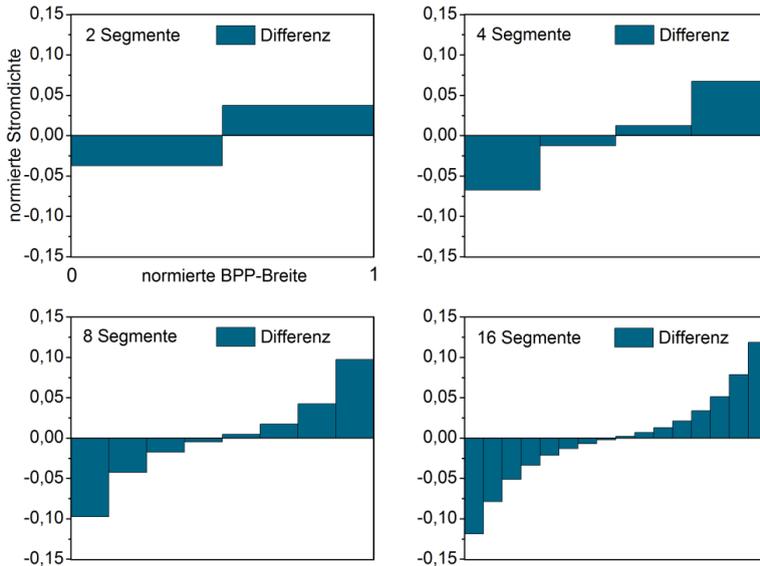


Abbildung 9.6: Differenz zwischen Eingangs- und Ausgangsstrom der verschiedenen Segmente unter Variation der Anzahl der Segmente ($b_{BPP} = 80 \text{ mm}$, $d_{BPP} = 3 \text{ mm}$)

Bei der Modellierung von nur zwei Segmenten wird bereits der Einfluss der Quertleitfähigkeit auf die Stromdichteverteilung in der Messplatte deutlich. Allerdings wird erst ab 4 Segmenten sichtbar, dass das Stromdichteprofil in der Messplatte nicht linear ist. Die Genauigkeit der Abbildung des berechneten Stromdichteprofiles in der Messplatte nimmt mit der Anzahl der Segmente weiter zu. In Abbildung 9.7 wird deutlich, wie die Differenzen zwischen Ein- und Ausgangsstrom der einzelnen Segmente als Stützstellen für die Angabe der relativen Abweichung zwischen dem Stromdichteprofil in der Messplatte und der MEA genutzt werden können.

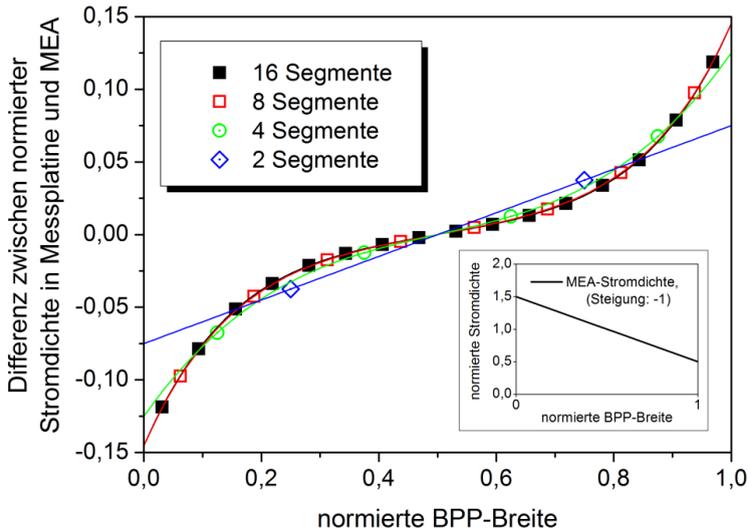


Abbildung 9.7: Bestimmung des Stromdichteprofiles unter Variation der Segmentzahl

Es wird deutlich, dass das Profil ab 8 Segmenten gut mit einem Polynom 5. Ordnung angenähert werden kann.

9.3 Anhang zu Kapitel 5

9.3.1 Berechnung von Stromdichteprofilen

Kulikovski et al. [119] haben für eine PEM-Brennstoffzelle ein mathematisches Modell für die Bestimmung der lokalen Stromdichte über der Kanallänge entwickelt. Dabei nähern sie den Zusammenhang zwischen Überspannung η und Stromdichte mit einem Tafelansatz mit konstantem Koeffizienten b und Konstanter Austauschstromdichte j_0^7 an (Gl. 9.5).

$$f(\eta) = j_0 \exp\left(\frac{\eta}{b}\right) \tag{Gl. 9.5}$$

Die ausschließliche Wahl des Tafelansatzes für die Kathode impliziert die folgenden Voraussetzungen:

⁷ Kulikovski et al. verwenden anstelle von der Austauschstromdichte j_0 das Produkt einer volumenbezogene Austauschstromdichte j_* mit der Katalysatorschichtdicke l . Da diese Differenzierung hier nicht notwendig ist, wird in den Gleichungen 9.1 und 9.2 die allgemein übliche flächenbezogene Austauschstromdichte j_0 verwendet.

- Überspannung der Anode ist vernachlässigbar
- Keine Massentransportüberspannung
- Kein Ohm'scher Anteil

Die von der lokalen Konzentration abhängige Stromdichte wird durch Einfügen eines Korrekturfaktors in die Beziehung zwischen Stromdichte und Aktivierungsüberspannung beschrieben (Gl. 9.6). Dieser besteht aus dem Quotienten aus lokaler Konzentration c und einer Referenzkonzentration c_{ref} . Der Exponent γ stellt einen empirisch ermittelten Reaktionsparameter dar („effective order of reaction“ [119]).

$$j(c, \eta) = \left(\frac{c}{c_{ref}} \right)^\gamma j_0 \exp\left(\frac{\eta}{b}\right) \quad (\text{Gl. 9.6})$$

Wird γ gleich 1 gesetzt, was laut [119] für einen großen Überspannungsbereich an der Sauerstoff-Elektrode gilt, und gleichzeitig vorausgesetzt, dass die Strömungsgeschwindigkeit im Kanal näherungsweise konstant ist (ist auf der Kathode der Fall, da der Inertgasanteil hoch ist), ergibt sich eine einfache exponentielle Abhängigkeit der lokalen Stromdichte von der Kanallänge. Dabei ist die Basis λ abhängig. Es folgt somit nach [119] Gleichung 9.7 zur Beschreibung der Abhängigkeit der auf die mittlere Stromdichte \bar{j} normierten lokalen Stromdichte $j(z)$ von der auf die Kanallänge L normierten Kanallänge z .

$$\frac{j(z)}{\bar{j}} = \left(-\lambda \ln\left(1 - \frac{1}{\lambda}\right) \right) \left(1 - \frac{1}{\lambda}\right)^{z/L} \quad (\text{Gl. 9.7})$$

Für sehr hohe λ -Werte geht die Basis gegen 1. Ein nahezu konstanter Verlauf der Stromdichte über dem Kanal ist die Folge. Geht λ hingegen gegen 1, geht die Basis der Exponentialfunktion gegen 0 und der Gradient der Stromdichte wird unendlich groß.

9.3.2 Berechnung der Stromdichtespreizung

In normierter Form sind die in [119] hergeleiteten Verläufe von Konzentration und Stromdichte unabhängig von der an die Zelle angelegten mittleren Stromdichte. Daraus folgt auch, dass die Differenz aus maximaler und minimaler Stromdichte geteilt durch die mittlere Stromdichte unabhängig von der angelegten mittleren Stromdichte ist. Die höchste lokale Stromdichte liegt am Eingang vor, die niedrigste am Ausgang. Deshalb gelten die Gleichungen 9.8 und 9.9. Durch Einsetzen in die Gleichung zur Berechnung der Stromdichtespreizung ergibt sich Gleichung 9.10.

$$j_{\max} = j(z=0) = \bar{j} \left(-\lambda \ln \left(1 - \frac{1}{\lambda} \right) \right) \quad (\text{Gl. 9.8})$$

$$j_{\min} = j(z=L) = \bar{j} \left(-\lambda \ln \left(1 - \frac{1}{\lambda} \right) \right) \left(1 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (\text{Gl. 9.9})$$

$$\frac{j_{\max} - j_{\min}}{\bar{j}} = \left(-\lambda \ln \left(1 - \frac{1}{\lambda} \right) \right) - \left(-\lambda \ln \left(1 - \frac{1}{\lambda} \right) \right) \left(1 - \frac{1}{\lambda} \right) = -\ln \left(1 - \frac{1}{\lambda} \right) \quad (\text{Gl. 9.10})$$

Unter den in [119] gegebenen Voraussetzungen ist die Spreizung der Stromdichte im H₂/Luft-Betrieb ausschließlich von der Stöchiometrie auf der Kathodenseite abhängig.

9.3.3 Zellspannung Stack

In Tabelle 9.8 sind als Ergänzung zur lokalen Analyse Werte für die mittlere Zellspannung in Abhängigkeit von mittlerer Stromdichte und Kathodenstöchiometrie dargestellt.

Tabelle 9.8: mittlere Zellspannung von StackII-2010-4 in Abhängigkeit von der Kathodenstöchiometrie (H₂/Luft, $T_{KM, \text{ein}} = 160 \text{ }^\circ\text{C}$, $f_{KM} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$, $\lambda_A = 2$)

	0,2 A cm-2	0,4 A cm-2	0,6 A cm-2
$\lambda_K = 1,2$	643	573	509
$\lambda_K = 2$	660	599	552
$\lambda_K = 4$	668	615	567

9.3.4 Interferenzmuster im Dummy-Stack

Um zu zeigen, dass das Interferenzmuster, das in einigen der gezeigten Stromdichteverteilungsprofilen präsent ist, vom an die Messplatte anliegenden Kühlflowfield verursacht wird, wurden Messungen in einem Dummy-Stack durchgeführt. In Abbildung 9.8 wird die Stromdichteverteilung mit einem an die Messplatte anliegenden Kühlflowfield mit der Stromdichteverteilung ohne Kühlflowfield verglichen. Im Differenzbild zeigt sich das Interferenzmuster.

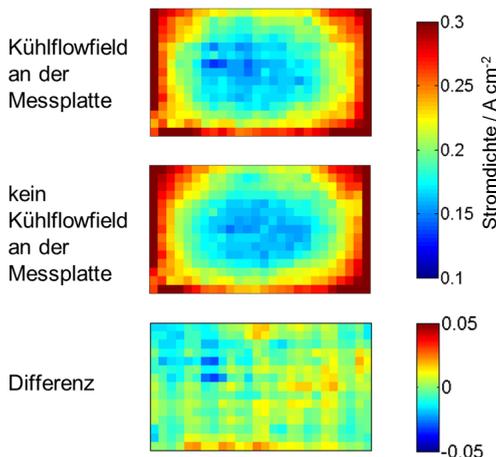


Abbildung 9.8: Interferenzmuster im Dummy-Stack

9.3.5 Wärmebilanz Stack

Zur Abschätzung des Anteils der über das Kühlmedium abgeführten Wärmemenge an der insgesamt abzuführenden Wärmemenge wurde die Energiebilanz für den Stack aufgestellt. Dabei muss nach der Bilanzgleichung 9.11 die abzuführende Reaktionswärme Q_{Reaktion} der Summe der über das Kühlmedium abgeführten Wärme Q_{KM} und der in einem Term $Q_{\text{OF+Gase}}$ zusammengefassten Wärmeabfuhr über die Stackoberfläche und die Reaktionsgase entsprechen. Die abzuführende Reaktionswärme Q_{Reaktion} wird anhand von Gleichung 9.12 berechnet. Dabei ist N_Z die Anzahl der Zellen im Stack, I der angelegte Stackstrom (Produkt aus Stromdichte und aktiver Fläche) und E die mittlere Zellspannung. E_H stellt die ideale Referenzspannung, ermittelt durch Verwendung des Heizwerts von Wasserstoff aus [36], dar. Die Verwendung des Heizwerts ergibt sich aus der Tatsache, dass das Produktwasser den Stack gasförmig verlässt.

$$0 = Q_{\text{Reaktion}} - Q_{\text{KM}} - Q_{\text{OF+Gase}} \quad (\text{Gl. 9.11})$$

$$Q_{\text{Reaktion}} = N_Z \cdot I \cdot (E_H - E) \quad (\text{Gl. 9.12})$$

$$Q_{\text{KM}} = f_{\text{KM}} \cdot \rho_{\text{KM}} \cdot c_{p,\text{KM}} \cdot (T_{\text{KM,aus}} - T_{\text{KM,ein}}) \quad (\text{Gl. 9.13})$$

Die durch das Kühlmedium (Wärmeträgeröl der Firma Fragol) aus dem Stack abgetragene Wärmemenge Q_{KM} berechnet sich nach Gleichung 9.13. Sie ist abhängig von Dichte ρ_{KM} und Wärmekapazität $c_{p,\text{KM}}$ des Kühlmediums, der Flussrate des Kühlmediums f_{KM} und der Differenz zwischen Kühlmittelauslasstemperatur $T_{\text{KM,aus}}$

und Kühlmiteleinlasstemperatur $T_{KM,ein}$. Die Werte der für die Berechnung der Wärmebilanz verwendeten konstanten Parameter sind in Tabelle 9.9 angegeben.

Tabelle 9.9: Parameter Wärmebilanz

$E_H =$	1.253 V
$c_{p,KM} =$	2.25 kJ kg ⁻¹ K ⁻¹ @ 160 °C [135]
$\rho_{KM} =$	901 kg m ⁻³ @ 160 °C [135]
$N_Z =$	5

In Tabelle 9.10 sind die Eingangsgrößen und Ergebnisse der Wärmebilanz an zwei mittleren Stromdichten im Betrieb mit H₂ und Luft aufgeführt. Dabei sind die mittlere Zellspannung sowie Kühlmiteleinlass- und Auslasstemperatur an den beiden Betriebspunkten gegeben. Auf dieser Basis berechnet wurden die Reaktionswärme sowie die über das Kühlmedium ausgetragene Wärme. Die nicht über das Kühlmedium ausgetragene Wärme ist als Rest angegeben. Sie stellt die über die Stackoberfläche und die Reaktionsgase abgegebene Wärmemenge dar.

Tabelle 9.10: Wärmebilanz (H₂/Luft, $T_{KM,ein} = 160$ °C, $f_{KM} = 1,5$ L min⁻¹, $\lambda_{A/K} = 2/2$)

	0.4 A cm ⁻²	0.6 A cm ⁻²
E	593 mV	544 mV
$T_{KM,ein}$	159,8 °C	160,4 °C
$T_{KM,aus}$	163,0 °C	165,8 °C
Q_{Reaktion}	264 W	425 W
Q_{KM}	162 W	274 W
Rest (Oberfläche+Gase)	102 W	152 W

An den beiden Betriebspunkten liegt die über das Kühlmedium abgeführte Wärmemenge bei 60 % bis 65 % der angefallenen Reaktionswärme.

9.3.6 Differenz Temperaturdaten H₂-Betrieb und Reformat-Betrieb

In Tabelle 9.11 ist das Ergebnis des Vergleichs von Messergebnissen im H₂- und Reformat-Betrieb aufgeführt. Es wurde jeweils die Differenz der minimalen Temperatur, der maximalen Temperatur und der mittleren Temperatur der an den verschiedenen Betriebspunkten in der aktiven Fläche gemessenen Temperaturen

verglichen. Dabei liegt die Temperatur im Reformat-Betrieb grundsätzlich über der Temperatur im H₂-Betrieb. Bei einer mittleren Stromdichte von $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$ lag die maximale Abweichung bei 0,9 K, bei einer mittleren Stromdichte von $j = 0,6 \text{ A cm}^{-2}$ bei 1,6 K.

Tabelle 9.11: Differenz Temperaturdaten H₂-Betrieb und Reformat-Betrieb

Stromdichte A cm ⁻²	KM-Strom L min ⁻¹	ΔT_{\min} K	ΔT_{\max} K	ΔT_m K
0,4	1,5	0,2	0,2	0,4
0,4	1,0	0,3	0,5	0,4
0,4	0,5	0,3	0,9	0,6
0,6	1,5	0,4	1,1	0,8
0,6	1,0	0,6	1,6	1,1
0,6	0,5	0,0	0,7	0,4

9.4 Anhang zu Kapitel 6

9.4.1 Versuchsdaten Alterungsversuche

Tabelle 9.12: Durchgeführte Alterungsversuche mit 5-Zellen-Shortstacks

Stack-Nummer	Kennung	Versuchsdaten
1	StackII-2010-2	160°C, Gleichstrom, H ₂ / Luft
2	StackII-2011-1	180°C, Gleichstrom, syn. Ref. / Luft
3	StackII-2011-2	180°C, Gleichstrom, syn. Ref. / Luft
4	StackII-2011-3	180°C, Gegenstrom, syn. Ref. / Luft
5	StackII-2012-1	160°C, Gleichstrom, syn. Ref. / Luft
6	StackII-2012-2	160°C, Gegenstrom, syn. Ref. / Luft

9.4.2 Unterschiedliche Zellalterung in Stacks

In Abbildung 9.9 ist dargestellt, wie oft die an der jeweiligen Position eingebaute MEA überdurchschnittlich stark in Bezug auf den Mittelwert aus den fünf Zellen eines Stacks gealtert ist.

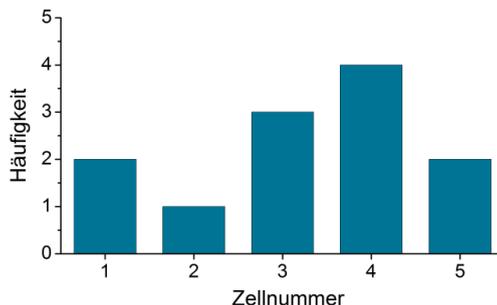


Abbildung 9.9: Häufigkeit überdurchschnittlicher Alterung der Zellen im Stack in Abhängigkeit von der Zellnummer (Stacks Nr.2 bis 6, Reformatbetrieb)

9.4.3 Zellspannungsverläufe lange Zelle

In Abbildung 9.10 sind die Verläufe der Zellspannung über der Zeit für beide Langzeitversuche mit der langen Einzelzelle aufgetragen. Zelle Nr.1 wurde für 92 h mit H_2 und Luft und danach mit synthetischem Reformat (zu Anfang 1,0 Vol.-% CO, später 1,3 Vol.-% CO) und Luft versorgt. Nach 910 h wurde der Betrieb beendet. Zelle Nr.2 wurde für 353 h mit H_2 und Luft versorgt. Nach 210 h wurde die Strömungsrichtung auf der Kathodenseite für 24 h umgekehrt. Nach 353 h wurde auch diese Zelle bis ihrem zum Betriebsende nach 1700 h mit synthetischem Reformat (1,0 Vol.-% CO, 42,1 Vol.-% H_2 , Rest N_2) versorgt. Über 840 h Reformatbetrieb lief die Zelle sehr stabil (Alterungsrate ca. $45 \mu V h^{-1}$). Nach einem Ausfall nach etwa 1200 h setzte jedoch eine sehr stark beschleunigte Alterung ein (Alterungsrate $360 \mu V h^{-1}$, später $800 \mu V h^{-1}$). Gleichzeitig setzt eine Schwankung der Zellspannung ein und die offene Klemmspannung sinkt ab. Beides Indizien für eine Schädigung der Membran und einem damit verbundenen Gas-Crossover.

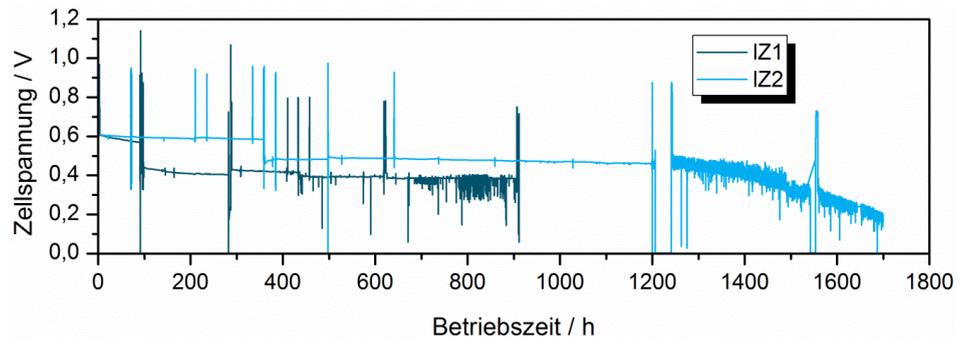


Abbildung 9.10: Zellspannung über der Versuchszeit für beide Versuche mit der langen Zelle, Betrieb mit H_2 /Luft und Reformat/Luft

9.4.4 Temperaturverteilung lange Zelle

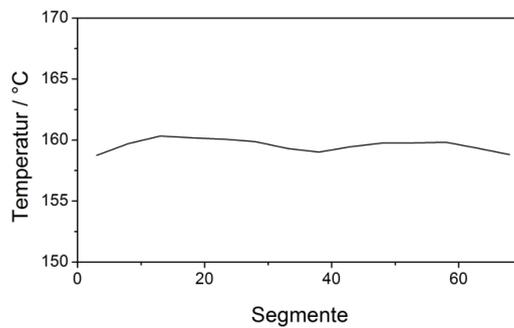


Abbildung 9.11: Temperaturverlauf über dem Kanal in der langen Zelle

9.5 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Leistungscharakteristik einer Brennstoffzelle	8
Abbildung 3.1:	Stack-Aufbau, 200 cm ² aktive Fläche, Kühlkanäle in Bipolarplatten integriert	23
Abbildung 3.2:	quadratische Einzelzelle, 16,65 cm ² aktive Fläche.....	25
Abbildung 3.3:	lange Einzelzelle, 21,7 cm ² aktive Fläche	26
Abbildung 3.4:	Funktionsskizze Strommessung mit "current scan lin" [81]	29
Abbildung 3.5:	Stromdichtemessplatine "current scan lin" und ihr Einbau im Stack	30
Abbildung 3.6:	Stromdichtemessplatine „current scan shunt“ für lange Einzelzelle mit Flowfield	31
Abbildung 3.7:	Widerstandsnetzwerk zur Modellierung von Querleitfähigkeit in der Bipolarplatte	38
Abbildung 3.8:	a) lokale Stromdichte in der MEA (vorgegeben) und in der Messplatine (berechnet für 8 Segmente, polynomischer fit 5. Ordnung, $b_{\text{gesamt}} = 80$ mm, $d_{\text{BPP}} = 3$ mm, $R_{\text{MP}}'' = 20$ m Ω cm ²), b) Differenz zwischen lokaler Stromdichte in Messplatine und MEA	39
Abbildung 3.9:	Differenz zwischen der lokalen Stromdichte in der Messplatine und der MEA bei Variation der BPP-Breite b_{BPP} und des spezifischen Widerstands der Messplatine R_{MP}'' (8 Segmente, $d_{\text{BPP}} = 3$ mm).....	40
Abbildung 3.10:	Variation der Stromdichteverteilung: a) lokale Stromdichte in der MEA (vorgegeben) und in der Messplatine (berechnet für 8 Segmente, polynomischer fit 5. Ordnung, $b_{\text{BPP}} = 80$ mm, $d_{\text{BPP}} = 3$ mm, $R_{\text{MP}}'' = 20$ m Ω cm ²), b) Differenz zwischen lokaler Stromdichte in Messplatine und MEA	41
Abbildung 3.11:	Widerstandsnetzwerk Stack	42
Abbildung 3.12:	Differenz zwischen lokaler Stromdichte in Messplatine und MEA im Stack bei verschiedenen vorgegebenen Stromdichteprofilen ($d_{\text{BPP}} = 3$ mm, $b_{\text{BPP}} = 80$ mm, $R_{\text{MP}}'' = 10$ m Ω cm ²).....	43
Abbildung 4.1:	Polarisationskurven beim Einsatz verschiedener H ₂ /CO-Gasgemische ($T = 160$ °C, $\lambda_{\text{A/K}} = 2/2$)	46
Abbildung 4.2:	Zellspannungsverlust bei $\lambda_{\text{A/K}} = 2/2$: a) in Abhängigkeit von Temperatur und Stromdichte bei konstanter Brenngaszusammensetzung von 1 Vol.-% CO und	

	99 Vol.-% H ₂ und b) in Abhängigkeit von CO-Konzentration im Brenngas und Stromdichte bei konstanter Betriebstemperatur von $T = 160\text{ °C}$	47
Abbildung 4.3:	Vergleich Literaturdaten mit eigenen Messdaten hinsichtlich des Zellspannungsverlusts beim Betrieb von Einzelzellen mit 2 Vol.-% CO (Rest H ₂) anstelle von 100 Vol.-% H ₂ (Luft auf der Kathode, $T = 160\text{ °C}$).....	48
Abbildung 4.4:	Zellspannungsverlust in Abhängigkeit von der Brenngaszusammensetzung mit 100 Vol.-% H ₂ als Referenz ($T = 160\text{ °C}$, $\lambda_{A/K} = 2/2$).....	50
Abbildung 4.5:	Vergleich ausgewählter Daten für den Betrieb von Einzelzellen mit CO ₂ -haltigem Brenngas (Rest H ₂) und Luft.....	53
Abbildung 4.6:	Einfluss von Methan auf die Zelleistung.....	54
Abbildung 4.7:	Gegenüberstellung von Verdünnung und Vergiftung ($T = 160\text{ °C}$, $\lambda_{A/K} = 2/2$).....	55
Abbildung 4.8:	Temperaturabhängigkeit von Verdünnung und Vergiftung ($j = 0,2\text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 2/2$).....	56
Abbildung 5.1:	Wirkzusammenhang: lokale Gaszusammensetzung und lokale Leistung.....	58
Abbildung 5.2:	H ₂ -Konzentration am Gasauslass in Abhängigkeit von der H ₂ -Einlasskonzentration und der Anodenstöchiometrie.....	60
Abbildung 5.3:	CO-Konzentration am Gasauslass in Abhängigkeit von der H ₂ -Einlasskonzentration und der Anodenstöchiometrie.....	61
Abbildung 5.4:	Gaszusammensetzung im Kanalverlauf (Anode) für verschieden vorgegebene Stromdichteprofile ($\lambda_A = 1,2$, Zusammensetzung am Anodeneingang: 42,1 Vol.-% H ₂ , 1,0 Vol.-% CO, Rest N ₂).....	64
Abbildung 5.5:	Gas-Flowfield im Stack.....	65
Abbildung 5.6:	Stromdichteverteilung Wasserstoff/Luft ($j = 0,4\text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 2/2$, $T_{KM, \text{ein}} = 160\text{ °C}$, $f_{KM} = 1,5\text{ L min}^{-1}$, Gleichstrom).....	67
Abbildung 5.7:	Spreizung der Stromdichte in Abhängigkeit von der Kathodenstöchiometrie (H ₂ / Luft, $\lambda_A = 2$, $T_{KM, \text{ein}} = 160\text{ °C}$, $f_{KM} = 1,5\text{ L min}^{-1}$, Gleichstrom).....	69
Abbildung 5.8:	Stromdichteverteilung im Betrieb mit synthetischem Reformat und Luft: a) $\lambda_{An} = 2$ und b) $\lambda_{An} = 1,2$ ($j = 0,4\text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{Ka} = 2$, $T_{KM, \text{in}} = 160\text{ °C}$, $f_{KM} = 1,5\text{ L min}^{-1}$, Gleichstrom).....	71
Abbildung 5.9:	Spreizung der Stromdichte in Abhängigkeit von der Anodenstöchiometrie (synthetisches Reformat / Luft,	

$j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_K = 2$, $T_{KM,in} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$, Gleichstrom).....	72
Abbildung 5.10: Einfluss der Brenngaszusammensetzung auf die Zellspannungen im Stack und die Stromdichtespreizung über der aktiven Fläche: a) Variation des CO-Anteils (42,1 Vol.-% H_2 , Rest N_2) b) Variation des H_2 -Anteils (1 Vol.-% CO, Rest N_2) ($T_{KM,in} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM,in} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$, j $= 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2 / 2$).....	73
Abbildung 5.11: Vergleich Gleich- und Gegenstrom a) Stromdichteverteilung b) Polarisationskurven (synthetisches Reformat / Luft, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2/2$, $T_{KM,in} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$)	75
Abbildung 5.12: a) Temperaturverteilung über der Zellfläche (Wasserstoff / Luft, $\lambda_{A/K} = 2/2$, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $T_{KM,ein} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$) und b) Kühlflowfield (der gelbe gestrichelte Rahmen umfasst die von den Messzellen abgedeckte Fläche).....	77
Abbildung 5.13: Mittlere Temperatur und Temperaturspreizung in Abhängigkeit von Kühlmedienstrom und mittlerer Stromdichte (H_2 / Luft, $\lambda_{A/K} = 2/2$, $T_{KM,ein} = 160 \text{ °C}$, Gleichstrom von Reaktanden und Kühlmedium)	78
Abbildung 5.14: Temperaturabhängigkeit der Stromdichtespreizung: a) Variation des Kühlmedienstrom bei $T_{KM,in} = 160 \text{ °C}$, b) Variation der Kühlmedieneinlasstemperatur bei $f_{KM} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$ (synthetisches Reformat / Luft, $\lambda_K = 2$, Gleichstrom).....	79
Abbildung 6.1: Polarisationskurven StackII-2012-2 ($T_{KM,ein} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$)	84
Abbildung 6.2: Zellspannungsverlauf StackII-2012-2 (synth. Reformat / Luft, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2/2$, $T_{KM,ein} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$, Gegenstrom)	85
Abbildung 6.3: Ohm'scher Widerstand StackII-2012-2 (synth. Reformat / Luft, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2/2$, $T_{KM,ein} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$, Gegenstrom).....	86
Abbildung 6.4: Zellspannungsverlust StackII-2012-2 (synth. Reformat / Luft, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2/2$, $T_{KM,ein} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$, Gegenstrom)	87
Abbildung 6.5: Alterung bei unterschiedlicher Temperatur (synth. Reformat / Luft, Gleichstrom, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2/2$, $f_{KM} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$, $t = 0 \text{ h}$ entspricht Beginn des Betriebs mit Reformat)	88

Abbildung 6.6:	Alterung von StackII-2011-3 in verschiedenen Betriebsphasen, schwarz hervorgehoben ist der Zellspannungsverlauf unter Referenzbedingungen ($H_2/Luft$, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 2/2$, $T_{KM,ein} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$), Die Messpunkte für die Bestimmung der Alterung sind mit „+“ markiert.....	90
Abbildung 6.7:	Stackbetrieb mit verschiedenen Gasgemischen, Zellspannungsverlauf über der Zeit ($H_2/Luft$: $j = 0,45 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 2/2$; Ref/ $Luft$: $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2/2$; beide: $T_{KM,ein} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$).....	92
Abbildung 6.8:	Alterung im stationären Betrieb (synth. Reformat / $Luft$, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2/2$, $T_{KM,ein} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$).....	94
Abbildung 6.9:	Einzelzellspannungen und Spannungsverlust von StackII-2012-1 und -2 zwischen 5 h und 750 h Versuchsdauer (synth. Reformat / $Luft$, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2/2$, $T_{KM,ein} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$).....	96
Abbildung 6.10:	Mittlere Zellspannung und Änderung der Stromdichteverteilung von StackII-2011-1 im Betrieb mit synthetischem Reformat und $Luft$ ($j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2/2$, $T_{KM,ein} = 180 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$, Gleichstrom).....	97
Abbildung 6.11:	Stromdichteverteilung zu Beginn und zum Ende der Versuchsdauer nach Wechsel der Messplatte (synthetisches Reformat und $Luft$, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 1,2/2$, $T_{KM,ein} = 180 \text{ °C}$, $f_{KM,ein} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$, Gleichstrom).....	99
Abbildung 6.12:	Stromdichteverteilung und Leistungsdichteverteilung im Betrieb mit H_2 und $Luft$ ($j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 2/2$, $T = 160 \text{ °C}$).....	101
Abbildung 6.13:	Lokale Leistungsänderung in der langen Zelle im Betrieb mit H_2 und $Luft$ ($j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 2/2$, $T = 160 \text{ °C}$).....	102
Abbildung 6.14:	Leistungsdichteverteilung im Betrieb mit H_2 und $Luft$ zu verschiedenen Zeitpunkten des Betriebs ($j = 0,2 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 2/2$, $T = 160 \text{ °C}$).....	103
Abbildung 6.15:	Durchschnittliche Kristallitgröße des Pt-Katalysators vor und nach dem Zell-Betrieb: a) Versuch Nr.1 b) Versuch Nr.2.....	105
Abbildung 7.1:	Betriebsverhalten global und lokal.....	110
Abbildung 9.1:	Zellspannung von Celtec®-P1000 MEAs zweier Chargen im Einzelzellbetrieb zu Betriebsbeginn ($0,2 \text{ A cm}^{-2}$, $H_2/Luft$, $T = 160 \text{ °C}$, $\lambda_{A/K} = 2/2$).....	129
Abbildung 9.2:	Zellspannung von Celtec®-P1000 MEAs einer Charge (Seriennummern zwischen 1423000-17 und 1423000-45) im	

	Stackbetrieb zu Betriebsbeginn (0,2 A cm ⁻² , H ₂ /Luft, $T_{KM,ein} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$, $\lambda_{A/K} = 2/2$)	129
Abbildung 9.3:	Datenblatt lange Zelle Nr.1	130
Abbildung 9.4:	Datenblatt lange Zelle Nr.2.....	130
Abbildung 9.5:	Segmentstrom am Übergang von MEA zur BPP und am Übergang von BPP zur Messplatine unter Variation der Anzahl der Segmente ($b_{BPP} = 80 \text{ mm}$, $d_{BPP} = 3 \text{ mm}$).....	133
Abbildung 9.6:	Differenz zwischen Eingangs- und Ausgangsstrom der verschiedenen Segmente unter Variation der Anzahl der Segmente ($b_{BPP} = 80 \text{ mm}$, $d_{BPP} = 3 \text{ mm}$).....	134
Abbildung 9.7:	Bestimmung des Stromdichteprofiles unter Variation der Segmentzahl	135
Abbildung 9.8:	Interferenzmuster im Dummy-Stack.....	138
Abbildung 9.9:	Häufigkeit überdurchschnittlicher Alterung der Zellen im Stack in Abhängigkeit von der Zellnummer (Stacks Nr.2 bis 6, Reformatbetrieb)	141
Abbildung 9.10:	Zellspannung über der Versuchszeit für beide Versuche mit der langen Zelle, Betrieb mit H ₂ /Luft und Reformat/Luft.....	142
Abbildung 9.11:	Temperaturverlauf über dem Kanal in der langen Zelle	142

9.6 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Pt-Partikelwachstum.....	13
Tabelle 3.1:	Fehlertoleranzen der im Versuchsaufbau verwendeten Funktionsgruppen (Herstellerangaben)	34
Tabelle 3.2:	Standardabweichung der Zellspannungsmessung, ermittelt mit der Monte Carlo Methode ($T = 160 \text{ °C}$, $\lambda = 2/2$, Kathode: Luft).....	35
Tabelle 3.3:	maximale Differenz (bezogen auf die mittlere Stromdichte) zwischen lokaler Stromdichte in Messplatine und MEA im Stack bei verschiedenen vorgegebenen Stromdichteprofilen ($d_{BPP} = 3 \text{ mm}$, $b_{BPP} = 80 \text{ mm}$, $R_{MP}'' = 10 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$).....	43
Tabelle 5.1:	CO-Auslasskonzentration in Abhängigkeit von der Anodenstöchiometrie für $c_{H_2,ein} = 42,1 \text{ Vol.-%}$ und $c_{CO,ein} = 1,0 \text{ Vol.-%}$	62
Tabelle 6.1:	Alterungsraten StackII-2012-2.....	84

Tabelle 6.2:	Alterung in den verschiedenen Betriebsphasen, Alterung gemessen unter Referenzbetriebsbedingungen (H_2 /Luft, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 2/2$, $T_{KM,ein} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$)91
Tabelle 6.3:	Stackbetrieb mit verschiedenen Gasgemischen, Alterung gemessen unter Referenzbetriebsbedingungen (H_2 /Luft, $j = 0,4 \text{ A cm}^{-2}$, $\lambda_{A/K} = 2/2$, $T_{KM,ein} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1.5 \text{ L min}^{-1}$)93
Tabelle 9.1:	Reformatzusammensetzung unter Einsatz von Aral „Ultimate“ Diesel (Vol.-%)126
Tabelle 9.2:	Alterungsraten von HT-PEFC-Stacks127
Tabelle 9.3:	Alterungsraten von HT-PEFC Einzelzellen (alle Gase trocken)127
Tabelle 9.4:	Alterungsraten bei unterschiedlicher Last aus [59](S.58ff)128
Tabelle 9.5:	Fehlerintervalle der Eingangsgrößen $\xi_{i,max} - \xi_{i,mittel}$ ($T = 160 \text{ °C}$ und $\lambda = 2/2$)131
Tabelle 9.6:	Parameter für die linearisierte Abhängigkeit der Zellspannung von den Eingangsgrößen (2,0 Vol.-% CO , 98 Vol.-% H_2) ($T = 160 \text{ °C}$ und $\lambda = 2/2$)131
Tabelle 9.7:	Parameter für die linearisierte Abhängigkeit der Zellspannung von den Eingangsgrößen (100 Vol.-% H_2) ($T = 160 \text{ °C}$ und $\lambda = 2/2$); $c_2 = c_4 = 0$, da keine Abhängigkeit von CO -Konzentration und Anodendurchfluss vorhanden.....132
Tabelle 9.8:	mittlere Zellspannung von StackII-2010-4 in Abhängigkeit von der Kathodenstöchiometrie (H_2 /Luft, $T_{KM,ein} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$, $\lambda_A = 2$)137
Tabelle 9.9:	Parameter Wärmebilanz.....139
Tabelle 9.10:	Wärmebilanz (H_2 /Luft, $T_{KM,ein} = 160 \text{ °C}$, $f_{KM} = 1,5 \text{ L min}^{-1}$, $\lambda_{A/K} = 2/2$)139
Tabelle 9.11:	Differenz Temperaturdaten H_2 -Betrieb und Reformat-Betrieb140
Tabelle 9.12:	Durchgeführte Alterungsversuche mit 5-Zellen-Shortstacks.....140

9.7 Abkürzungsverzeichnis

ABPBI	Poly(2,5-benzimidazol)
APU	Hilfsstromaggregat (<i>auxiliary power unit</i>)
Ar	Argon

CH ₄	Methan
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
CV	Cyclovoltammetrie
DMFC	Direktmethanolbrennstoffzelle (<i>direct methanol fuel cell</i>)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (<i>energy dispersive x-ray spectroscopy</i>)
EIS	elektrochemischer Impedanzspektroskopie (<i>electrochemical impedance spectroscopy</i>)
EPMA	Elektronenstrahlmikroanalyse (<i>electron probe micro analysis</i>)
GDL	Gasdiffusionsschicht (<i>gas diffusion layer</i>)
H ₂	Wasserstoff
HT-PEFC	Hochtemperatur Polymerelektrolyt Brennstoffzelle (<i>high temperature polymer electrolyte fuel cell</i>)
LT-PEFC	Niedertemperatur Polymerelektrolyt Brennstoffzelle (<i>low temperature polymer electrolyte fuel cell</i>)
MEA	Membran Elektroden Einheit (<i>membrane electrode assembly</i>)
N ₂	Stickstoff
OCV	offene Klemmspannung (<i>open circuit voltage</i>)
PAFC	Phosphorsäurebrennstoffzelle (<i>phosphoric acid fuel cell</i>)
PBI	Polybenzimidazol
PEFC	Polymerelektrolyt Brennstoffzelle (<i>polymer electrolyte fuel cell</i>)
PFA	Perfluoralkoxylalkan
PFSA	Perfluorsulfonsäure
Pt	Platin
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie-Bildern (<i>transmission electron microscopy</i>)
TGA	Thermogravimetrische Analyse

XRD Röntgendiffraktometrie (*x-ray diffraction*)

9.8 Formelzeichen

a_i	Aktivität	
b	Tafelsteigung	
c_i	Konzentration	
d, b	geometrische Einheiten	m
D_{ij}	Diffusionskoeffizient	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
E	reversible Zellspannung	V
F	Faraday-Konstante	C mol^{-1}
j	Stromdichte	A cm^{-2}
n	Zahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen	
p	Leistungsdichte	W cm^{-2}
p_i	Partialdruck	Pa
R_i	Widerstand	$\Omega \text{ cm}^2$
R	allgemeine Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
T	Temperatur	K
U	reale Zellspannung	V
γ	Reaktionsordnung	
Δg	freier Gibbs-Enthalpie	J mol^{-1}
Δh_r	Reaktionsenthalpie	J mol^{-1}
Δs	Entropieänderung	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
λ	Stöchiometrie	
η	Aktivierungsüberspannung	V
η_i	Wirkungsgrad	

Band / Volume 179

**Thermomechanische Charakterisierung neu entwickelter
Feuerfestwerkstoffe**

E. Skiera (2013), III, 133 pp
ISBN: 978-3-89336-885-3

Band / Volume 180

**Entwicklung und Herstellung von metallgestützten Festelektrolyt-
Brennstoffzellen mit Hilfe des Hohlkathoden-Gasflusssputterns**

M. Haydn (2013), XVI, 174 pp
ISBN: 978-3-89336-886-0

Band / Volume 181

**Characterization and stability investigation of water dispersible colloids
(WDCs) in natural soils**

C. Jiang (2013), X, 102 pp
ISBN: 978-3-89336-887-7

Band / Volume 182

**Monazite-type Ceramics for Conditioning of Minor Actinides:
Structural Characterization and Properties**

C. Babelot (2013), x, 127 pp
ISBN: 978-3-89336-889-1

Band / Volume 183

**High-rate growth of hydrogenated amorphous and microcrystalline silicon
for thin-film silicon solar cells using dynamic very-high frequency plasma-
enhanced chemical vapor deposition**

T. Zimmermann (2013), x, 126 pp
ISBN: 978-3-89336-892-1

Band / Volume 184

IEK-3 Report 2013. Durable Electrochemical Process Engineering

(2013), ca. 180 pp

ISBN: 978-3-89336-893-8

Band / Volume 185

**Light Trapping with Plasmonic Back Contacts
in Thin-Film Silicon Solar Cells**

U. W. Paetzold (2013), X, 175 pp
ISBN: 978-3-89336-895-2

Band / Volume 186

**Plant-plant interactions, biodiversity & assembly
in grasslands and their relevance to restoration**

V. M. Temperton (2013), ca 420 pp
ISBN: 978-3-89336-896-9

Band / Volume 187

**Ab initio investigation of ground-states and ionic motion
in particular in zirconia-based solid-oxide electrolytes**

J. A. Hirschfeld (2013), v, 144 pp

ISBN: 978-3-89336-897-6

Band / Volume 188

**Entwicklung protonenleitender Werkstoffe und Membranen
auf Basis von Lanthan-Wolframat für die Wasserstoffabtrennung
aus Gasgemischen**

J. Seeger (2013), V, 130 pp

ISBN: 978-3-89336-903-4

Band / Volume 189

**Entwicklung und Herstellung von metallgestützten Festelektrolyt-
Brennstoffzellen (MSC-SOFC) mit einem Sol-Gel-Elektrolyten**

S. D. Vieweger (2013), xviii, 176 pp

ISBN: 978-3-89336-904-1

Band / Volume 190

**Mobile Brenngaserzeugungssysteme
mit Mitteldestillaten für Hochtemperatur-PEFC**

C. Wiethage (2013), iii, 179 pp

ISBN: 978-3-89336-905-8

Band / Volume 191

**Verbundvorhaben Öko-effiziente Flugzeugsysteme für die nächste
Generation (EFFESYS) - Teilprojekt Brennstoffzelle, Infrastruktur,
Komponenten und System (BRINKS) – Schlussbericht**

J. Pasel, R.C. Samsun, H. Janßen, W. Lehnert, R. Peters, D. Stolten
(2013), xii, 152 pp

ISBN: 978-3-89336-908-9

Band / Volume 192

**Analyse des Betriebsverhaltens von Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-
Brennstoffzellen**

L. Lüke (2013), 150 pp

ISBN: 978-3-89336-909-6

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.zwb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Eine vielversprechende Einsatzmöglichkeit für Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen ist die effiziente Bordstromversorgung von Nutzfahrzeugen. Für die Kombination mit einem Brenngaserzeugungssystem ist die Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle dabei aufgrund ihrer hohen Toleranz gegenüber Kohlenstoffmonoxid besonders gut geeignet. Insbesondere in dieser Umgebung ist jedoch die Optimierung der Betriebsführung von Brennstoffzellen-Stacks hinsichtlich hoher Leistungsdichte, Effizienz und Lebensdauer erforderlich. Deshalb wird in dieser Arbeit der Einfluss der Betriebsparameter auf die Leistungscharakteristik und Alterung der Brennstoffzellen analysiert. Die Besonderheit des Ansatzes liegt dabei in der kombinierten Betrachtung des globalen und des lokalen Betriebsverhaltens durch den Einsatz von Stromdichteverteilungsmessungen.

Autor:

Lukas Lüke studierte an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (RWTH Aachen) Maschinenbau mit der Studienrichtung Verfahrenstechnik. Von 2010 bis 2013 beschäftigte er sich am Institut für Energie- und Klimaforschung – Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) im Forschungszentrum Jülich mit der Analyse des Betriebsverhaltens von Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen. Der Inhalt dieses Buches wurde von der RWTH Aachen als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigt.

Institut:

Die Forschungsaufgaben des Instituts für Energie- und Klimaforschung – Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) sind auf die Realisierung von Hoch- und Niedertemperaturbrennstoffzellen sowie von entsprechenden Stacks oder Systemen für stationäre oder mobile Anwendungen ausgerichtet. Ferner umfassen die verfahrens- und systemtechnischen Entwicklungen die Bereitstellung von Apparaten zur Brenngaserzeugung. Diese Arbeiten werden von physikalisch-chemischen Grundlagenuntersuchungen sowie systemanalytischen Studien der Energieverfahrenstechnik begleitet.