

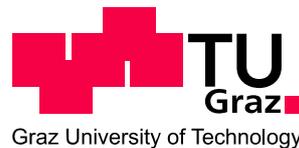
Harald Brandstätter

**Echtzeit-Diagnose des
Betriebszustandes von
Brennstoffzellen mit
Elektrochemischer
Impedanzspektroskopie**

DIPLOMARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur

Diplomstudium Technische Physik



Technische Universität Graz

durchgeführt am:

Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Laborleitung: Univ.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.techn. Viktor Hacker

Laborbetreuung: Mag.rer.nat. Markus Perchthaler

Hauptbetreuer und Gutachter:

Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Roland Würschum

Institut für Materialphysik

Graz, Februar 2010

Deutsche Fassung:
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....
(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....
date

.....
(signature)

Kurzfassung

Titel: Echtzeit-Diagnose des Betriebszustandes von Brennstoffzellen mit elektrochemischer Impedanzspektroskopie

Stichwörter: Brennstoffzelle, Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM), Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die Brennstoffzelle gilt als eine der aussichtsreichsten Zukunftstechnologien in der Automobilentwicklung. Eine große Herausforderung ist dabei die Regelung der Betriebsparameter. Dazu gehört die Diagnose von kritischen Betriebszuständen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Echtzeitdiagnose des Betriebszustands mit den Mitteln der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie. Der Brennstoffzellenstapel wird über die Lebensdauer charakterisiert und verschiedene kritische Betriebszustände werden simuliert. Dabei werden Strom-Spannungs-Kennlinien und Impedanzspektren aufgenommen. Aus den gewonnenen Messdaten werden Testverfahren für die Anwendung entwickelt.

Die bei Widerstandsmessungen auftretenden harmonischen Signalverzerrungen werden mit der AVL - Total Harmonic Distortion Analysis TM- Methode ausgewertet. Die gewonnenen Erkenntnisse fließen in die Weiterentwicklung des Echtzeitdiagnoseverfahrens zur Serienreife ein.

Abstract

Title: Real-time diagnosis of the operating state of fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy

Keywords: fuel cell, polymere electrolyte membrane (PEM), electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

Fuel cells are one of the most promising future technologies for substituting conventional vehicle drives. A great challenge with respect to that goal pertains the control of the operating parameters. This includes on time diagnosis of critical states.

This thesis deals with real-time diagnosis of the operating state by electrochemical impedance spectroscopy. The fuel cell stack is characterised over the life time and various critical states are simulated. Potential curves as well as impedance spectra are recorded and test routines are developed.

The harmonic distortions emerging in impedance measurements are analysed by means of the method AVL - Total Harmonic Distortion Analysis TM. The present findings are used to develop the technique of real-time diagnosis for series production.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit ist von Mai 2009 bis Februar 2010 am Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik entstanden. Die Durchführung wäre ohne die Unterstützung verschiedener Personen nicht möglich gewesen. Insbesondere möchte ich danken:

- Herrn Univ.-Doz. Dipl.-Ing. Dr.techn. Viktor Hacker für die Schaffung der Rahmenbedingungen für die Diplomarbeit im Labor für Brennstoffzellensysteme
- Herrn Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Roland Würschum, Institut für Materialphysik, für die professionelle Betreuung und das Vertrauen in meine Arbeit
- Herrn Mag.rer.nat. Markus Perchthaler für die Einführung in die Brennstoffzellentechnologie und die intensive Laborbetreuung
- dem gesamten Team vom Labor für Brennstoffzellensysteme für die produktive Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Brennstoffzellen	3
2.1.1	Eine einfache Brennstoffzelle	4
2.1.2	Typen von Brennstoffzellen	5
2.1.3	Aufbau einer Brennstoffzelle	7
2.1.4	Brennstoffzellen-Leistung	8
2.2	PEM-Brennstoffzelle	11
2.2.1	Elektrolyt	12
2.2.2	Elektrode und Katalysator	13
2.3	Thermodynamik	14
2.3.1	Gibbs-Energie und elektrische Arbeit	14
2.3.2	Gibbs-Energie und elektrische Spannung	15
2.3.3	Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle	15
3	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	19
3.1	EIS-Grundlagen	20
3.2	EIS und Brennstoffzellen	22
3.3	Ersatzschaltbilder	23
3.4	Charakterisierung von Betriebszuständen mit EIS und Widerstandsmessungen	26
3.4.1	Überflutung, Austrocknung	26
3.4.2	Bläschenbildung	27
3.4.3	Defekte Zelle	27
3.4.4	Luft-Stöchiometrie	27
3.5	Die AVL-THDA TM -Methode	28

3.5.1	Einführung	28
3.5.2	Nachweis harmonischer Verzerrungen	28
3.5.3	Anwendungen bei Brennstoffzellen	29
3.5.4	Nachteile der THDA-Methode	30
4	Ergebnisse	31
4.1	Charakterisierung im Neuzustand	31
4.1.1	U-I-Kennlinie	31
4.1.2	Impedanz-Spektrum	32
4.2	Alterungsvorgänge	35
4.2.1	U-I-Kennlinien unter Referenzbedingungen	36
4.2.2	Impedanzspektren unter Referenzbedingungen	37
4.2.3	Schnelle Alterungsprozedur	37
4.3	Kritische Betriebszustände	40
4.3.1	Stöchiometrie	40
4.3.2	Austrocknung	41
4.3.3	Gasdruck	41
4.3.4	Messwerte für die Anwendung	43
4.4	Ergebnisse der THDA	50
4.4.1	Messungen im eingeschwungenen Zustand	50
4.4.2	Messung im nichteingeschwungenen Zustand	55
5	Diskussion	58
5.1	Charakterisierung im Neuzustand	58
5.2	Alterungsvorgänge	58
5.2.1	U-I-Kennlinien unter Referenzbedingungen	58
5.2.2	Impedanzspektren unter Referenzbedingungen	59
5.2.3	Schnelle Alterungsprozedur	61
5.3	Kritische Betriebszustände	62
5.3.1	Stöchiometrie	62
5.3.2	Austrocknung	62
5.3.3	Gasdruck	62
5.3.4	Messwerte für die Anwendung	63
5.4	Diskussion der THDA	64

6	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	65
7	Anhang: Experimenteller Teil	67
7.1	Brennstoffzellen-Stapel	67
7.2	Teststand	69
7.2.1	Technische Beschreibung	69
7.2.2	Mess-, Steuerungs- und Regelungssystem	72
7.2.3	Software	73
7.2.4	THDA	73

Abkürzungen

AFC	alkaline fuel cell
C	Kondensator, Kapazität
c	Konzentration
CV	cyclic voltametry
D	Diffusivität
δ	Dichte
DMFC	direct methanol fuel cell
e	Elementarladung
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
η	Wirkungsgrad, Spannungsverlust
F	Freie Energie, Faraday-Konstante
f	Frequenz
G	Freie Enthalpie
GDL	gas diffusion layer
H	Enthalpie
HHV	higher heating value
i	Stromstärke, Spezies
j	imaginäre Einheit
k	Boltzmannkonstante
λ	Stöchiometrie
MCFC	molten carbonate fuel cell
MEE	Membran-Elektroden-Einheit
MFC	mass flow controller
n	Anzahl Messwerte, Anzahl beteiligter Ladungsträger an der Reaktion
ν_{fuel}	Treibstoff-Versorgungs-Rate
Ω	Anzahl der zugänglichen Zustände
ω	Kreisfrequenz
p	Druck
PAFC	phosphoric acid fuel cell
PEMFC	polymer electrolyte membrane fuel cell
PWM	Pulsweitenmodulation
Q	Wärme, elektrische Ladung
R	Widerstand
r.H.	relative Gasfeuchtigkeit
S	Entropie
σ	Standardabweichung, Streuung
σ_i	Warburg-Koeffizient
SOFC	solid-oxid fuel cell
t	Zeit
THDA	total harmonic distortion analysis
U	Innere Energie
V	Spannung, Volumen
V^0	reversible (ideale) Spannung
VKM	Verbrennungskraftmaschine
W	Arbeit
Z	Impedanz
Z_{imag}	Imaginärteil von Z
Z_{real}	Realteil von Z

Kapitel 1

Einleitung

Namhafte Automobilhersteller sehen in der Brennstoffzelle die Antriebstechnologie der Zukunft. Hoher Wirkungsgrad und keine umweltschädlichen Emissionen sind überzeugende Argumente für die Umweltverträglichkeit. Beliebige Skalierbarkeit und schnelle Betankung sind große Vorteile gegenüber Akkumulatoren als Energiespeicher [1].

Im Vergleich zu Akkumulatoren ist aber die Regelung eines Brennstoffzellensystems eine große Herausforderung. Nur zwei Stromanschlüsse und Jahrhunderte an Erfahrung im Lade- und Entlade-Management verhelfen der Akku-Technik zu einem großen Vorsprung auf dem Weg zur Serienfertigung.

In einem Brennstoffzellensystem müssen vielfältige Betriebsparameter geregelt werden, dazu gehören abgesehen von Spannung und Stromstärke auch Gasfluss, Gasdruck, Gastemperatur, Gasfeuchte und Zellentemperatur. Zur Diagnose des Betriebszustands sind aufwändige ex-situ-Analysemethoden notwendig, die ein Brennstoffzellensystem groß, schwer und teuer machen.

Für den Einsatz in der Automobilindustrie wird ein Verfahren gefordert, das ebenso schnell, zuverlässig und genau wie ein konventionelles ist und obendrein noch klein, leicht und günstig in der Herstellung. Gibt es ein Verfahren, um eine Brennstoffzelle ebenso einfach zu regeln wie einen Akkumulator, alleine unter Einbeziehung von Messungen an den zwei Stromanschlüssen?

In der vorliegenden Arbeit soll ein Brennstoffzellenstapel mit elektrischen Messmethoden charakterisiert werden. Dazu gehören Strom-Spannungskennlinien, Elektrochemische Impedanzspektroskopie und die Analyse von Harmonischen Verzerrungen. Neben den kritischen Betriebszuständen sollen auch die Auswirkungen der Alterung des Messobjekts auf die elektrischen Eigenschaften untersucht werden. Bereits publizierte experimentelle Techniken sollen dabei auf ihre Anwendbarkeit erprobt, sowie neue Methoden entwickelt werden.

Für die Entwicklung eines Regelungssystems sind schnell verfügbare Messwerte notwendig. Es sollen elektrische Größen gefunden werden, die vom Alter und vom Betriebszustand der Brennstoffzellen abhängen. Daraus sollen mit einfachen Algorithmen auftretende kritische Betriebszustände erkannt werden. Die Implementierung in die Software von automatisierten Messsystemen soll möglich sein.

Die technische Umsetzung soll sowohl in Laborumgebung, als auch unter den rauen Bedingungen in einem Fahrzeug-Antrieb möglich sein und sich für die Massenproduktion eignen. Die AVL - Total Harmonic Distortion Analysis TM- Methode ist ein ausgeklügeltes, elektrisches Verfahren zur Erkennung von kritischen Betriebszuständen in Brennstoffzellensystemen. Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse sollen in die Weiterentwicklung dieser Methode zur Serienreife einfließen.

Kapitel 2

Grundlagen (nach [1])

2.1 Brennstoffzellen

Eine Brennstoffzelle ist eine galvanische Zelle, die die chemische Reaktionsenergie des kontinuierlich zugeführten Brennstoffes und des Oxidationsmittels in elektrische Energie wandelt. Solange sie mit beidem versorgt wird, produziert sie elektrische Energie. Das ist der wesentliche Unterschied zur Batterie, deren Reaktionsedukte durch die chemischen Vorgänge verbraucht werden und deren Reaktionsprodukte in der Zelle bleiben.

Auch Verbrennungskraftmaschinen wandeln chemisch gebundene Energie in mechanische oder elektrische um. Der Unterschied zur Brennstoffzelle wird mit einem einfachen Beispiel erklärt, der Verbrennung von Wasserstoff:



Auf molekularer Ebene führen Kollisionen zwischen Wasserstoff- und Sauerstoff-Molekülen zu einer Reaktion. Wasserstoff wird mit Sauerstoff zu Wasser oxidiert und Wärme wird freigesetzt.

Auf atomarer Ebene, in zeitlicher Größenordnung von Picosekunden, brechen Wasserstoff-Wasserstoff- und Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungen auf, während Wasserstoff-Sauerstoff-Bindungen gebildet werden. Diese Bindungen werden gelöst und gebildet durch die Verlagerung von Elektronen zwischen den Atomen. Die Bindungsenergie des Produktwassers ist geringer als die der Ausgangsstoffe. Die Differenz wird als Wärme freigesetzt.

Um elektrischen Strom zu erhalten, muss diese Wärme in mechanische Energie, und diese wiederum in elektrische umgewandelt werden. All diese Schritte zu durchwandern ist komplex und ineffizient.

Eine Alternative ist die direkte Erzeugung von Elektrizität aus der chemischen Reaktion, indem die Elektronen auf dem Weg von den hochenergetischen zu den niedrigenergetischen Bindungen genutzt werden. Aber die Frage ist, wie nützen wir Elektronen, die sich innerhalb von Picosekunden auf subatomarer Ebene rekonfigurieren? Wir müssen

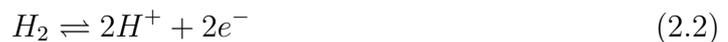
Wasserstoff und Sauerstoff derart trennen, dass der Elektronentransfer, der notwendig ist, um die Reaktion zu vervollständigen, über eine alternative Strecke stattfindet.

2.1.1 Eine einfache Brennstoffzelle



Abbildung 2.1: Konzept einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle, nach [1]

In der Brennstoffzelle wird die Wasserstoff-Verbrennungs-Reaktion in zwei elektrochemische Halbreaktionen aufgeteilt:



Durch räumliche Trennung dieser Reaktionen werden die Elektronen gezwungen, durch den externen Stromkreis zu fließen, wo sie nützliche Arbeit verrichten können. Die räumliche Trennung wird bewerkstelligt durch den Einsatz eines Elektrolyten, der Ionen, aber nicht Elektronen leitet. Die Brennstoffzelle muss mindestens zwei Elektroden besitzen, an denen die zwei Halbreaktionen, getrennt durch den Elektrolyten, stattfinden.

Abbildung 2.2 zeigt ein Beispiel einer einfachen $H_2 - O_2$ -Brennstoffzelle. Sie besteht aus zwei Platinelektroden, die in Schwefelsäure als flüssigen Elektrolyten eingetaucht sind. Die linke Elektrode wird von Wasserstoff umspült, der gemäß Gleichung (2.2) in Protonen (H^+) und Elektronen (e^-) aufgespalten wird. Die Protonen können durch den Elektrolyt fließen, während die Elektronen durch den Draht über die Last von links nach rechts fließen. An der rechten Elektrode rekombinieren sie mit Protonen und Sauerstoff zu Wasser gemäß Gleichung (2.3). Das hier vorgestellte Modell entspricht im Prinzip der 1839 von WILLIAM GROVE erfundenen Brennstoffzelle (siehe [1]).

Ein Vorteil von Brennstoffzellen ist, dass sie chemisch gebundene Energie direkt in elektrische umwandeln. Sie sind daher effizienter als Verbrennungskraftmaschinen. Das Fehlen beweglicher Teile macht sie leise und sie stoßen praktisch keine Schadstoffe, wie NO_x und SO_x aus. Im Gegensatz zu Akkumulatoren ist die stufenlose Skalierung zwischen Leistung (Brennstoffzellen-Größe) und Ladung (Größe des Tanks) möglich und die Ladezeiten (auftanken) sind kürzer.

Nachteilig wirken sich die derzeit noch hohen Kosten aus, Brennstoffzellen sind daher nur für Spezialanwendungen rentabel. Die volumetrische Leistungsdichte ist niedrig, Akkus und Verbrennungskraftmaschinen sind derzeit noch überlegen. Brennstoffzellen

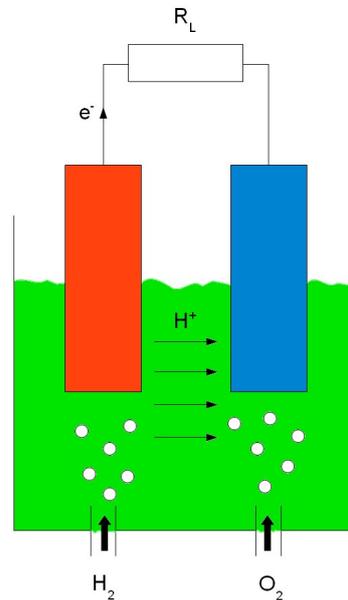


Abbildung 2.2: Eine einfache Brennstoffzelle, nach [1]

arbeiten am Besten mit Wasserstoff, ein wenig verfügbares Gas mit einer niedrigen volumetrischen Energiedichte, das schwierig zu speichern ist. Alternative Treibstoffe (z.B. Benzin, Methanol, Ameisensäure) sind kompliziert in der direkten Anwendung und müssen normalerweise zuvor reformiert werden. Dies reduziert die Leistungsfähigkeit der Brennstoffzelle und erfordert zusätzliche Einrichtungen. Obwohl Benzin in Bezug auf die Energiedichte ein attraktiver Treibstoff ist, ist es für Brennstoffzellen ungeeignet. Weitere Nachteile sind die aufwändige Regelung der Betriebstemperatur, die Empfindlichkeit gegenüber Umweltgiften (z.B. CO) und die eingeschränkte Widerstandsfähigkeit gegenüber Start-Stopp-Zyklen.

2.1.2 Typen von Brennstoffzellen

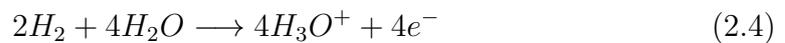
Die fünf wichtigsten Typen von Brennstoffzellen unterscheiden sich durch den eingesetzten Elektrolyten:

1. Phosphorsäure-Brennstoffzelle (*Phosphoric acid fuel cell* (PAFC))
2. Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (*Polymer electrolyte membrane fuel cell* (PEMFC))
3. Alkalische Brennstoffzelle (*Alkaline fuel cell* (AFC))
4. Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (*Molten carbonate fuel cell* (MCFC))

5. Festoxid-Brennstoffzelle (*Solid-oxid fuel cell* (SOFC))

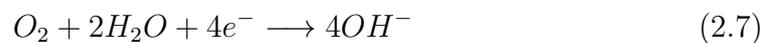
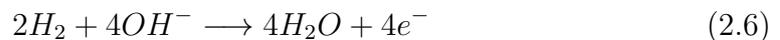
Während alle fünf Brennstoffzellen-Typen auf dem gleichen elektrochemischen Prinzip basieren, arbeiten sie in verschiedenen Temperaturbereichen, enthalten verschiedene Materialien und unterscheiden sich in ihrer Treibstofftoleranz und in ihren Betriebsparametern.

- PAFCs sind Mitteltemperatur-Brennstoffzellen. Sie setzen hochkonzentrierte Phosphorsäure (90 - 100 %) als Elektrolyt ein, der in einer PTFE-Faserstruktur fixiert ist. Als Brenngas dient Wasserstoff, als Oxidationsmittel wird Luft oder reiner Sauerstoff eingesetzt. Es laufen folgende Halbreaktionen ab:

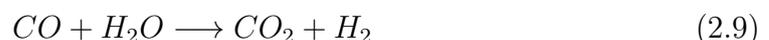
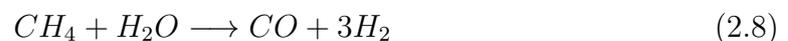


Die phosphorsaure Brennstoffzelle arbeitet in einem Temperaturbereich von 135 - 200 °C. Sie ist unempfindlich gegenüber Kohlendioxid und anderen Verunreinigungen der Brenngase, stellt jedoch auf Grund des Einsatzes von Phosphorsäure hohe Anforderungen an die Bauteile.

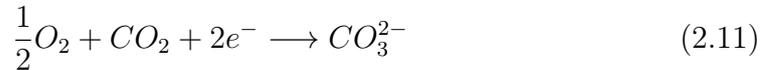
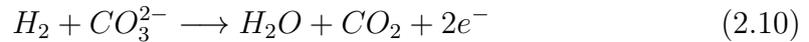
- PEMFCs setzen eine dünne Polymer-Membran als Elektrolyt ein. Die ionischen Ladungsträger sind Protonen, die elektrochemischen Halbreaktionen laufen ab wie in den Gleichungen (2.2) und (2.3). Das gebräuchlichste Membran-Material ist NAFIONTM. Die PEMFC wird genauer in Kapitel 2.2 beschrieben.
- AFCs verwenden eine wässrige Kaliumhydroxid-Lösung als Elektrolyt. Die Betriebstemperatur bewegt sich zwischen 60 und 120 °C. Einsatzbereiche sind die bemannte Raumfahrt und U-Boote. Die Reaktionsgleichungen sehen folgendermaßen aus:



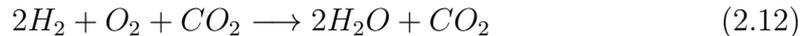
- MCFCs sind Hochtemperatur-Brennstoffzellen, die zwischen 580 und 675 °C arbeiten. Als Elektrolyt dient eine Alkalicarbonat-Mischschmelze aus Lithium- und Kaliumcarbonat. Das Brenngas auf der Anoden-Seite ist ein Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid und muss intern aus einem methanhaltigen Energieträger, wie fossilem Erdgas oder Biogas, reformiert werden:



Dabei führen die Halbreaktionen



zur Gesamtreaktion



Das kathodenseitig benötigte CO_2 wird aus dem Anodenabgas zurückgeführt. MCFCs werden für Blockheizkraftwerke verwendet.

- SOFCs besitzen einen keramischen Elektrolyten. Sauerstoff-Ionen (O^{2-}) fungieren als ionische Ladungsträger. Der Elektrolyt ist *yttriumdotiertes Zirkoniumdioxid*. In einer H_2 - O_2 -SOFC laufen folgende elektrochemischen Halbreaktionen ab:



SOFCs arbeiten bei hohen Temperaturen (> 600 °C) und sind geeignet für stationäre Anwendungen, da sie sehr effizient sind und außer mit Wasserstoff auch mit Kohlenwasserstoffen betrieben werden können.

2.1.3 Aufbau einer Brennstoffzelle

Je größer die Reaktionsfläche einer Brennstoffzelle, desto mehr elektrische Energie kann sie produzieren. Deshalb werden Brennstoffzellen in planaren Strukturen aufgebaut, um das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen möglichst groß zu machen. Die Elektroden sind porös, um die Reaktionsfläche weiter zu erhöhen und den Gasfluss zu verbessern. Eine Seite der planaren Struktur wird mit Treibstoff gespült (Anode), die andere mit Oxidationsmittel (Kathode). Eine dünne Elektrolytschicht trennt die Treibstoff- von der Oxidationsseite räumlich und sorgt dafür, dass die jeweiligen Halbreaktionen isoliert von einander ablaufen.

Abbildung 2.3 zeigt den Querschnitt einer planaren Brennstoffzelle. Die wichtigsten Schritte zur Stromerzeugung sind:

1. Versorgung mit den Reaktionsedukten. Damit die Brennstoffzelle elektrische Energie erzeugt, muss sie kontinuierlich mit Treibstoff und Oxidationsmittel versorgt werden. Eine effiziente Versorgung erfolgt durch sogenannte *flow field plates*, verbunden mit porösen Elektroden. Flow field plates besitzen feine Kanäle oder Furchen, um den Gasfluss gleichmäßig über die Oberfläche der Elektroden zu verteilen

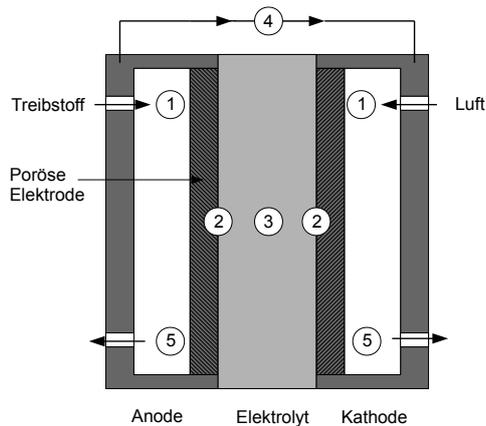


Abbildung 2.3: Querschnitt einer Brennstoffzelle: (1) Gaszufuhr, (2) elektrochemische Reaktion, (3) Ionentransport (4) Elektronentransport, (5) Abfluss der Reaktionsprodukte und unverbrauchter Edukte, nach [1]

2. Elektrochemische Reaktion. Je schneller die Reaktionen ablaufen, desto mehr Strom kann produziert werden. Es werden Katalysatoren eingesetzt, um die Reaktionsgeschwindigkeit und -effizienz zu erhöhen
3. Ionenleitung. Die unter Punkt 2 beschriebenen Reaktionen produzieren Elektronen und Ionen. Die an einer Elektrode produzierten Ionen müssen auf der anderen konsumiert werden. Der Ionentransport durch einen Elektrolyten ist weniger effizient als der Elektronentransport und führt zu einem ohmschen Leistungsverlust.
4. Elektronenleitung. Der Transport ist einfacher als bei der Ionenleitung: es genügt ein elektrischer Leiter, vgl. Abbildung 2.2.
5. Abfluss der Reaktionsprodukte. Zusätzlich zur Elektrizität produzieren Brennstoffzellen zumindest ein Reaktionsprodukt. Eine $H_2 - O_2$ -Brennstoffzelle beispielsweise Wasser. Wenn die Reaktionsprodukte nicht rechtzeitig entfernt werden, wird die Versorgung der Elektroden mit Brennstoff und Oxidationsmittel eingeschränkt, was zu einem Leistungsabfall führt. Besonders bei PEMFCs ist eine solche „Überflutung“ der Elektroden ein kritischer Betriebszustand.

2.1.4 Brennstoffzellen-Leistung

Die Leistung einer Brennstoffzelle wird in einer sogenannten *U-I-Kennlinie* zusammengefasst. Abbildung 2.4 zeigt die Zellenspannung bei gegebenem Ausgangsstrom. Dieser wird in Bezug auf die Elektrodenfläche zur sogenannten *Stromdichte* normiert, um die Ergebnisse unterschiedlich großer Brennstoffzellen besser vergleichen zu können.

Eine ideale Brennstoffzelle würde einen beliebig großen Strom liefern, so lange sie mit

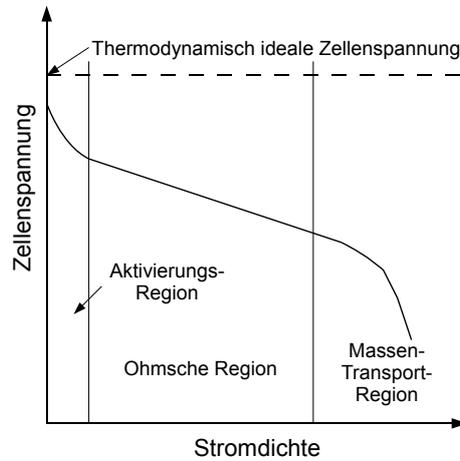


Abbildung 2.4: U-I-Kennlinie einer Brennstoffzelle (qualitativ), nach [1]

ausreichend Treibstoff versorgt würde. Die Zellen-spannung wäre in diesem Fall bestimmt durch die Thermodynamik. In der Praxis ist die wahre Spannung jedoch niedriger, sie sinkt mit der Stärke des Ausgangsstroms und begrenzt damit auch die maximale Ausgangsleistung. Aus der gegebenen U-I-Kennlinie wird die *Leistungsdichtekurve* konstruiert, siehe Abbildung 2.5.

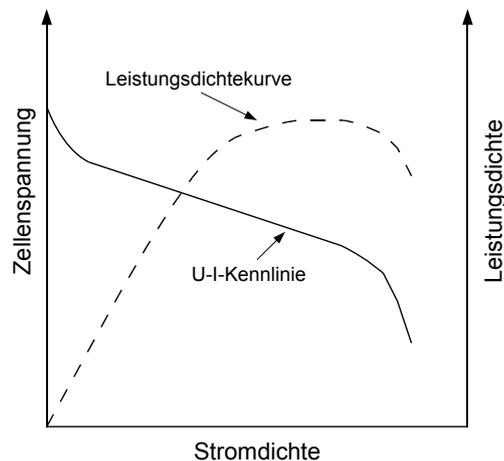


Abbildung 2.5: Kombinierte U-I-Kennlinie und Leistungsdichtekurve, nach [1]

Unter Belastung kommt es zu einem Spannungsabfall. Dafür sind irreversible Verluste verantwortlich:

1. Aktivierungsverluste durch die elektrochemische Reaktion

2. Ohmsche Verluste durch die Ionen- und Elektronenleitung
3. Konzentrationsverluste durch den Massentransport

Die reale Ausgangsspannung einer Brennstoffzelle wird daher ausgehend von der thermodynamisch vorhergesagten (idealen) Spannung unter Abzug der Spannungsabfälle berechnet.

$$V = E_{\text{thermo}} - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{ohmic}} - \eta_{\text{conc}} \quad (2.15)$$

In Gleichung (2.15) wird die reale Zellenspannung V aus der idealen Zellenspannung E_{thermo} , abzüglich der Aktivierungsverluste η_{act} , der ohmschen Verluste η_{ohmic} und der Konzentrationsverluste η_{conc} , berechnet.

Die drei Verluste manifestieren sich in der charakteristischen Form der U-I-Kennlinie. Wie in Abbildung 2.4 dargestellt, betreffen die Aktivierungsverluste vorwiegend niedrige Stromdichten, die Ohmschen Verluste mittlere Stromdichten und die Konzentrationsverluste hohe Stromdichten.

Gleichung (2.15) bildet die Grundlage für alle weiteren thermodynamischen Untersuchungen einer Brennstoffzelle.

2.2 PEM-Brennstoffzelle

Die PEMFC besteht aus einer protonenleitenden Polymer-Elektrolyt-Membran, meist ein perfluoriertes Sulfonsäure-Polymer. Da die Membran ein Protonenleiter ist, sehen die Reaktionsgleichungen der Halbreaktion folgendermaßen aus:

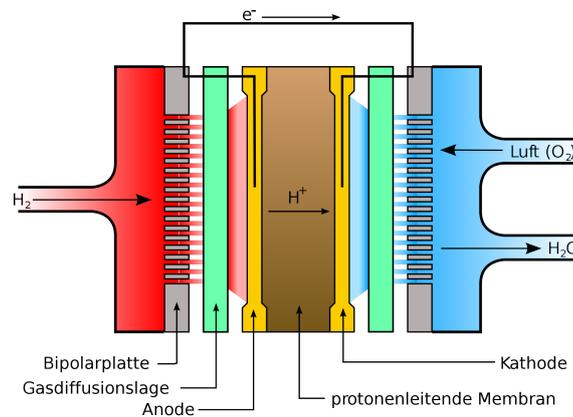


Abbildung 2.6: Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle [2]

Abbildung 2.6 zeigt den schematischen Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle. Die eingesetzte Membran ist sehr dünn (20 - 200 μm), flexibel und transparent. Sie ist auf beiden Seiten beschichtet mit einem Platin-Katalysator und einer porösen Kohlenstoff-Schicht. Diese Sandwich-Struktur aus Elektrode, Katalysator, Membran, Katalysator und Elektrode wird *Membran-Elektroden-Einheit* (MEE) genannt. Die gesamte MEE ist weniger als 1 mm dick. Die Polymer-Membran muss mit flüssigem Wasser befeuchtet werden, damit sie ausreichend leitfähig ist, was die maximale Betriebstemperatur einer PEMFC auf 90 °C oder niedriger limitiert. Aufgrund der niedrigen Betriebstemperatur sind Platin-basierte Materialien die momentan einzig geeigneten Katalysatoren. Während Wasserstoff der Treibstoff der Wahl für Anwendungen mit niedriger Leistung (< 1 KW) ist, sind auch flüssige Treibstoffe wie Methanol oder Ameisensäure möglich. Eine solche Flüssigtreibstoff-Lösung ist die *direct methanol fuel cell* (DMFC). Das ist eine PEMFC, die direkt Methanol (CH_3OH) oxidiert.

PEMFCs bieten momentan (2009) die höchste Leistungsdichte aller Brennstoffzellentypen (300 bis 1000 mW/cm^2), sowie die beste Schnellstart- und Ein-Aus-Zyklus-Charakteristik. PEMFCs zeichnen sich aus durch hohe Leistungsdichte, gute Start-Stopp-Fähigkeiten und niedrige Betriebstemperatur, deshalb sind sie geeignet für mobile Anwendungen.

Der teure Platinkatalysator, die teure Polymer-Membran und deren Additive, das notwendige aktive Wassermangement und die geringe CO- und S-Toleranz wirken sich nachteilig aus.

2.2.1 Elektrolyt

Die Suche nach besseren Elektrolyten führte zur Entwicklung von drei verschiedenen Materialklassen für Brennstoffzellen: wässrige, polymere und keramische Elektrolyten. Unabhängig vom Material müssen alle folgende Anforderungen erfüllen:

- hohe Ionenleitfähigkeit
- niedrige Elektronenleitfähigkeit
- hohe Stabilität in oxidierender und reduzierender Umgebung
- niedrige Treibstoff-Diffusion
- ausreichende mechanische Stabilität (wenn Festkörper)
- einfache Herstellbarkeit

Anders als die Anforderung der hohen Leitfähigkeit, ist die Stabilität des Elektrolyten am schwierigsten zu erfüllen. Es ist schwierig, einen Elektrolyten zu finden, der sowohl in der hoch-reduzierenden Umgebung der Anode, als auch in hoch-oxidierenden der Kathode stabil ist.

Perfluorierte Polymere wie NAFIONTM sind die beliebtesten und wichtigsten Elektrolyte für PEMFC- und DMFC-Anwendungen. Nafion hat eine ähnliche Struktur wie *Polytetrafluorethylen* (TEFLONTM), enthält aber zusätzlich Sulfonsäuregruppen ($SO_3^- H^+$). Das Teflon-Rückgrat sorgt für mechanische Stabilität, während die Sulfonsäure-Ketten den Protonentransport ermöglichen. Strukturformel siehe Abbildung 2.7.

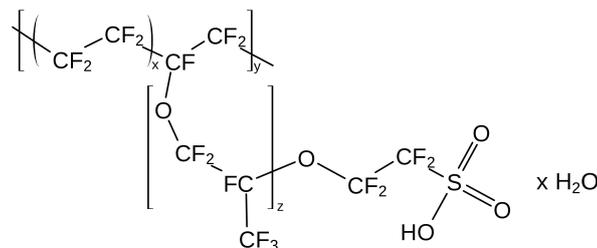


Abbildung 2.7: Strukturformel von Nafion [3]

Die Leitfähigkeit von Nafion wird erklärt durch Hohlräume, die sich zu Nanometer-großen Poren formen, deren Wände mit $SO_3^- H^+$ -Gruppen begrenzt sind. In Anwesenheit von Wasser formen die Protonen (H^+) H_3O^+ -Gruppen in den Poren und lösen sich von den Sulfonsäure-Ketten ab. Wenn genügend Wasser vorhanden ist, können die H_3O^+ -Ionen in der wässrigen Phase wandern. Unter diesen Umständen ist die Ionenleitung in Nafion ähnlich zur Leitung in flüssigen Elektrolyten. Zusätzlich begünstigt die hydrophobe Struktur des Teflon-Rückgrates den Wassertransport durch die Membran. Um diese außergewöhnliche Leitfähigkeit aufrecht zu erhalten, muss Nafion vollständig mit flüssigem Wasser befeuchtet werden. In Brennstoffzellensystemen erfolgt dies durch Befeuchtung der Treibstoff- und Oxidations-Gase.

2.2.2 Elektrode und Katalysator

Brennstoffzellen-Elektroden müssen zwei Aufgaben erfüllen: Sammeln und Verteilen von Elektronen und Sammeln und Verteilen von Reaktionsprodukten. Daher müssen sie zugleich gut elektrisch leiten und sehr porös sein. Zusätzlich ist noch hohe katalytische Aktivität gewünscht. PEMFC-Katalysatoren werden aus Metallen der Platingruppe gefertigt. Um Kosten zu sparen, soll so wenig wie möglich davon verwendet werden. Ein Versuch, den Materialbedarf zu reduzieren, ist der Dual-Layer-Ansatz: Auf den Elektrolyt wird direkt ein sehr dünner (10 - 30 μm) poröser Pt/C-Katalysator aufgebracht, darüber eine viel dickere (100 - 500 μm) Elektrodenschicht ohne Katalysator. Diese Struktur maximiert die katalytische Aktivität, den Gaskontakt, den Abtransport von Reaktionsprodukten und die elektrische Leitfähigkeit, während die Kosten gesenkt werden.

Die zweite dickere Schicht der Elektrodenstruktur wird als Gas-Diffusionsschicht (*gas diffusion layer*, GDL) bezeichnet. Sie ermöglicht die Diffusion der Gase in die Katalysator-Schicht, schützt den Katalysator und leitet elektrisch. Die Anforderungen an die GDL sind hohe elektrische Leitfähigkeit, hohe Gas-Permeabilität sowie hohe Stabilität und Korrosionsbeständigkeit. Sie muss den Wasserabtransport erleichtern, gute mechanische Eigenschaften aufweisen und kostengünstig herstellbar sein.

Für GDLs werden Kohlefaser-Materialien verwendet. Sie zeichnen sich durch gute elektrische Leitfähigkeit und hohe Porosität aus. Weiters sind sie sehr stabil und korrosionsbeständig.

2.3 Thermodynamik

Die Thermodynamik stellt Beziehungen zwischen den Energieformen her und macht Aussagen über Umwandlung von einer Form in eine andere. Auch Brennstoffzellen sind Energieumwandler. Für sie kann die Thermodynamik vorhersagen, ob eine vorgeschlagene Reaktion spontan abläuft und wie hoch die dabei generierte elektrische Spannung höchstens sein kann.

Energie kann weder erzeugt noch vernichtet werden. Sie kann nur zwischen einem geschlossenen System und dessen Umgebung ausgetauscht werden. *Geschlossen* bedeutet in diesem Zusammenhang: Energieaustausch ist möglich, Massenaustausch ist nicht möglich. Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik lautet:

$$dU = dQ + dW \quad (2.18)$$

Mit U wird dabei die *innere Energie* bezeichnet, mit Q die Wärmemenge und mit W die Arbeit.

Ein Prozess läuft dann spontan ab, wenn die Clausiussche Ungleichung erfüllt ist, die aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik folgt:

$$dS - \frac{dQ}{T} \geq 0 \quad (2.19)$$

Dabei bezeichnet S die Entropie, T die Temperatur und Q die Wärmemenge.

Die maximal umsetzbare Energie eines elektrochemischen Prozesses wird ausgehend von der Gibbs-Energie (auch Freie Enthalpie) G berechnet:

$$G = H - TS \quad (2.20)$$

Dabei ist H die Enthalpie.

2.3.1 Gibbs-Energie und elektrische Arbeit

Bei Brennstoffzellen sind wir an der elektrischen Arbeit W_{elec} interessiert. Wir wollen die maximale Arbeit aus einer Brennstoffzellen-Reaktion berechnen. Dazu definieren wir zuerst die Änderung der Gibbs-Energie:

$$dG = -SdT + Vdp + dW_{\text{elec}} \quad (2.21)$$

Für einen Prozess mit konstanter Temperatur und konstantem Druck ($dT, dp = 0$) reduziert sich Gleichung (2.21) zu:

$$dG = dW_{\text{elec}} \quad (2.22)$$

2.3.2 Gibbs-Energie und elektrische Spannung

Die elektrische Arbeit, um eine Ladung Q durch eine elektrische Potentialdifferenz V zu bewegen, beträgt:

$$W_{\text{elec}} = V \cdot Q \quad (2.23)$$

Wenn die Ladung durch Elektronen transportiert wird:

$$Q = nF \quad (2.24)$$

wobei n die Stoffmenge in Mol der Elektronen und F die Faraday-Konstante ist. Aus den Gleichungen (2.22), (2.23) und (2.24) erhalten wir:

$$\Delta G^0 = -nFV \quad (2.25)$$

wobei G^0 die Gibbs-Energie als molare Größe ist. Daraus folgt, dass die Gibbs-Energie die Höhe der reversiblen Spannung einer elektrochemischen Reaktion bestimmt. Für eine Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle hat die Reaktion



eine Änderung der Gibbs-Energie von -237 kJ/mol unter Standardreaktionsbedingungen in Folge. Daraus folgt die reversible Spannung einer Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle:

$$V^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{-237000\text{J/mol}}{(2 \text{ mol } e^-/\text{mol reactant})(96400\text{C/mol})} = +1,23\text{V} \quad (2.27)$$

wobei V^0 die reversible Spannung und ΔG^0 die Änderung der Freien Enthalpie der Reaktion jeweils unter Standardbedingungen ist.

Die Thermodynamik begrenzt die maximale Zellenspannung einer $H_2 - O_2$ -Brennstoffzelle auf 1,23 V.

2.3.3 Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle

Die Thermodynamik sagt uns, dass die elektrische Arbeit einer Brennstoffzelle durch ΔG begrenzt ist, und damit auch der Wirkungsgrad. Im Betrieb treten zusätzlich noch nichtideale, irreversible Verluste auf.

Allgemein ist der *Wirkungsgrad* η definiert als

$$\eta = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} \quad (2.28)$$

Angewendet auf einen chemischen Prozess:

$$\eta = \frac{W}{\Delta H^0} \quad (2.29)$$

Dabei ist ΔH^0 die Standardreaktionsenthalpie. Bei einer Brennstoffzelle ist die Energie, die Arbeit verrichten kann, begrenzt durch ΔG , daraus folgt der *reversible* Wirkungsgrad:

$$\eta = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} \quad (2.30)$$

Bei Raumtemperatur und Normaldruck hat eine $H_2 - O_2$ -Brennstoffzelle ein $\Delta G^0 = -237,17$ kJ/mol und $\Delta H^0 = -286$ kJ/mol. Eingesetzt in Gleichung (2.30) ergibt

$$\eta = \frac{-237,17}{-286} = 0,83 \quad (2.31)$$

einen Wirkungsgrad von 83 % unter Standardbedingungen. Für ΔH^0 wird der sogenannte *higher heating value* (HHV) angenommen. Dieser bezieht die durch Kondensation des Produktwasserdampfs rückgewonnene Wärme mit ein.

Im Gegensatz zu einer Brennstoffzelle wird der maximale theoretische Wirkungsgrad einer konventionellen Verbrennungskraftmaschine (VKM) durch den *Carnot-Prozess* beschrieben:

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_H - T_L}{T_H} \quad (2.32)$$

T_H bezeichnet die maximale Temperatur der VKM und T_L die Abgastemperatur der VKM.

Für eine VKM, die bei 400 °C (673 K) arbeitet und deren Abgase eine Temperatur von 50 °C (323 K) haben, ist der reversible Wirkungsgrad 52 %. An der Carnot-Gleichung (2.32) sieht man, dass der reversible Wirkungsgrad einer VKM bei steigender Temperatur steigt, während der einer Brennstoffzelle sinkt.

In der Praxis ist der reale Wirkungsgrad niedriger als der reversible. Die zwei wichtigsten Verluste sind:

1. Spannungsverluste
2. Treibstoff-Nutzungs-Verluste

Der reale Wirkungsgrad η_{real} einer Brennstoffzelle ist

$$\eta_{\text{real}} = \eta_{\text{thermo}} \cdot \eta_{\text{voltage}} \cdot \eta_{\text{fuel}} \quad (2.33)$$

Der reversible thermodynamische Wirkungsgrad η_{thermo} berücksichtigt, dass auch unter idealen Bedingungen nicht die gesamte, im Treibstoff enthaltene Enthalpie zur Verrichtung nützlicher Arbeit herangezogen werden kann, siehe auch Gleichung (2.30).

Der Spannungs-Wirkungsgrad η_{voltage} berücksichtigt die Verluste durch kinetische Effekte in der Brennstoffzelle. Diese Verluste werden in der U-I-Kennlinie dargestellt, siehe Kapitel 2.1.4. Der Spannungs-Wirkungsgrad ist das Verhältnis von realer (V) zu idealer (V^0) Betriebsspannung.

$$\eta_{\text{voltage}} = \frac{V}{V^0} \quad (2.34)$$

Die Betriebsspannung einer Brennstoffzelle hängt vom entnommenen Strom ab, siehe U-I-Kennlinie. Je höher der Strom, desto niedriger die Betriebsspannung und damit der Spannungs-Wirkungsgrad. Dieses Verhalten ist gegenläufig zu dem einer VKM, die generell bei Höchstleistung am effizientesten ist.

Der Treibstoff-Nutzungsgrad η_{fuel} berücksichtigt, dass nicht der gesamte gelieferte Treibstoff an der elektrochemischen Reaktion teilnimmt. Ein Teil geht an Nebenreaktionen verloren oder durchwandert die Brennstoffzelle ohne zu reagieren.

$$\eta_{\text{fuel}} = \frac{i/nF}{\nu_{\text{fuel}}} \quad (2.35)$$

i bezeichnet dabei die Stromstärke, n die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Ladungsträger, F die Faraday-Konstante und ν_{fuel} die Treibstoff-Versorgungs-Rate in mol/s.

Wegen dieser Verluste muss eine Brennstoffzelle mit mehr Treibstoff versorgt werden, als sie idealerweise brauchen würde. Die benötigte Treibstoffmenge wird dabei dem Stromverbrauch angepasst, und zwar werden stets um einen konstanten Faktor λ mehr Gase zugeführt, als chemisch umgesetzt werden. Diese Betriebsart heißt *konstante Stöchiometrie*. Der *Stöchiometriefaktor* λ ist definiert als:

$$\lambda = \frac{\text{Menge der zugeführten Gase}}{\text{Menge der chemisch umgesetzten Gase}} \quad (2.36)$$

Damit können wir den Treibstoff-Nutzungsgrad schreiben als:

$$\eta_{\text{fuel}} = \frac{1}{\lambda} \quad (2.37)$$

Durch Kombination der Effekte der Thermodynamik, der irreversiblen kinetischen Verluste und der Treibstoffnutzung können wir den *praktischen Brennstoffzellen-Wirkungsgrad* η_{real} berechnen:

$$\eta_{\text{real}} = \left(\frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} \right) \left(\frac{V}{V^0} \right) \left(\frac{i/nF}{\nu_{\text{fuel}}} \right) \quad (2.38)$$

Für eine unter konstanter Stöchiometrie betriebene Brennstoffzelle vereinfacht sich Gleichung (2.38) zu

$$\eta_{\text{real}} = \left(\frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} \right) \left(\frac{V}{V^0} \right) \left(\frac{1}{\lambda} \right) \quad (2.39)$$

Kapitel 3

Elektrochemische Impedanzspektroskopie (nach [1])

Die vier wichtigsten *in situ*-Charakterisierungsmethoden für Brennstoffzellen sind:

1. U-I-Messungen. Liefert eine quantitative Evaluierung über den gesamten Betriebsbereich einer Brennstoffzelle.
2. Strom-Unterbrechungs-Messungen. Damit werden die an der Leistung beteiligten Prozesse in ohmsche und nicht-ohmsche unterteilt. Diese Methode ist direkt, universell und schnell, kann auch für Brennstoffzellensysteme mit hoher Leistung eingesetzt werden. Die Messungen können parallel zu U-I-Messungen durchgeführt werden.
3. Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS). Diese ausgeklügelte Technik unterscheidet zwischen ohmschen, Aktivierungs- und Konzentrations-Verlusten. In Verbindung mit anderen elektrischen Analysemethoden, wie der U-I-Messung, ersetzt die EIS aufwändige und kostspielige *ex-situ*-Methoden, wie die Abgasanalyse, und ist daher besonders für die Serienproduktion von Brennstoffzellensystemen geeignet.
4. Zyklische Voltametrie (CV). Diese Methode blickt in die Reaktionskinetik von Brennstoffzellen ein. Es sind spezielle Modifikationen der zu testenden Brennstoffzelle notwendig, oder zusätzliche Analysegas wie Argon oder Stickstoff.

Alle *in-situ*-Charakterisierungsmethoden bauen auf Strom- und Spannungsmessungen auf und beziehen die Veränderung anderer Variablen ein, z.B. Temperatur, Gasdruck, Durchflussrate oder Feuchtigkeit. In allen Fällen wollen wir die folgende Frage beantworten: „Welche Auswirkung hat die gegebene Variable auf Zellenspannung und -strom?“ Strom und Spannung sind die „End-Indikatoren“ der Brennstoffzellen-Leistung. Im Laufe dieses Kapitels wird die Charakterisierungsmethode EIS ausführlich vorgestellt.

3.1 EIS-Grundlagen

Impedanz Z ist definiert als das Verhältnis zwischen zeitabhängiger Spannung und zeitabhängigem Strom:

$$Z = \frac{V(t)}{i(t)} \quad (3.1)$$

Bei Impedanzmessungen wird der Spannung des Messobjekts eine kleine, sinusförmige Störspannung überlagert

$$V(t) = V_0 \cos(\omega t) \quad (3.2)$$

und die Stromantwort ausgewertet:

$$i(t) = i_0 \cos(\omega t - \phi) \quad (3.3)$$

in diesen Ausdrücken sind

$V(t)$	Spannung zum Zeitpunkt t
$i(t)$	Strom zum Zeitpunkt t
V_0	Amplitude von V
i_0	Amplitude von i
ω	Kreisfrequenz
ϕ	Phasenverschiebung

Die Kreisfrequenz ω ist definiert als

$$\omega = 2\pi f \quad (3.4)$$

wobei f die Frequenz in Hz ist. Die Stromantwort eines Systems kann gegenüber der Störspannung um einen Winkel ϕ verschoben sein.

Eingesetzt in Gleichung (3.1) wird die Sinus-Impedanzantwort geschrieben als

$$Z = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{i_0 \cos(\omega t - \phi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \phi)} \quad (3.5)$$

oder alternativ in komplexer Schreibweise:

$$Z = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{i_0 e^{j\omega t - j\phi}} = Z_0 e^{j\phi} = Z_0 (\cos\phi + j\sin\phi) \quad (3.6)$$

mit der Impedanz-Amplitude Z und der komplexen Einheit j .

Impedanz-Daten werden als Funktion von Real- und Imaginärteil dargestellt, mit Z_{real} auf der X-Achse und $Z_{\text{imaginär}}$ auf der Y-Achse. Solche Plots heißen *Nyquist-Diagramm*.

Es fasst das Impedanz-Verhalten eines Systems über einen bestimmten Frequenzbereich zusammen.

Elektrochemische Systeme sind nichtlinear. In der EIS-Praxis muss daher eine genügend kleine Spannungsamplitude gewählt werden, damit der jeweilige Abschnitt um den Arbeitspunkt auf der U-I-Kennlinie als linear angenommen werden kann, siehe Abbildung 3.1.

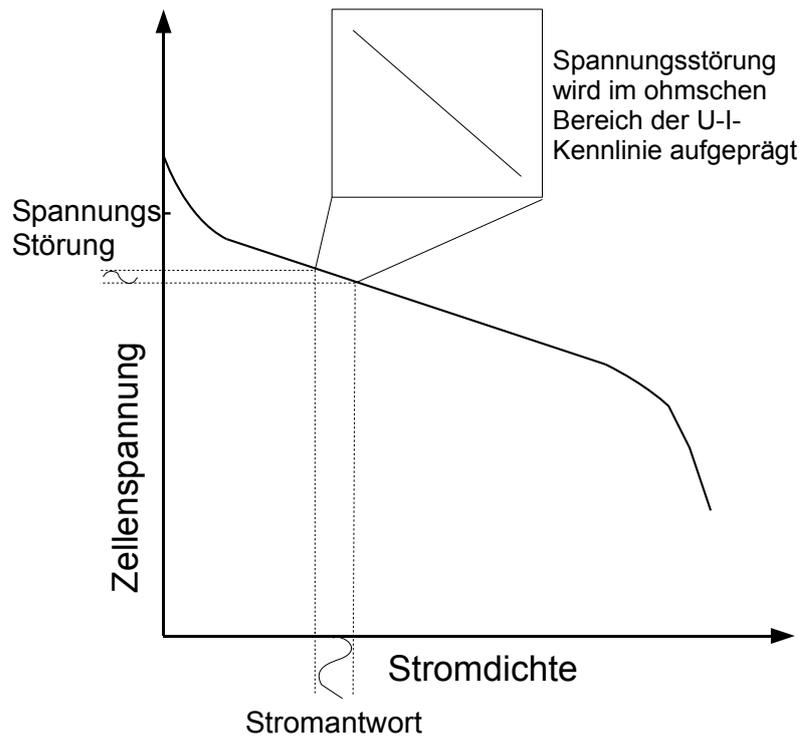


Abbildung 3.1: Spannungsstörung und Stromantwort auf der U-I-Kennlinie, nach [1]

3.2 EIS und Brennstoffzellen

In der Brennstoffzelle treten folgende Spannungsverluste auf:

- Anoden-Aktivierungs-Verluste
- Ohmsche Elektrolyt-Verluste
- Kathoden-Aktivierungs-Verluste

Abbildung 3.2 zeigt als Beispiel ein Nyquist-Diagramm einer hypothetischen Brennstoffzelle. An den zwei Halbkreisen lassen sich drei Impedanzen ablesen, die im Falle einer PEMFC folgendermaßen bezeichnet werden:

Z_M	Membranwiderstand
Z_A	Anodenwiderstand
Z_K	Kathodenwiderstand

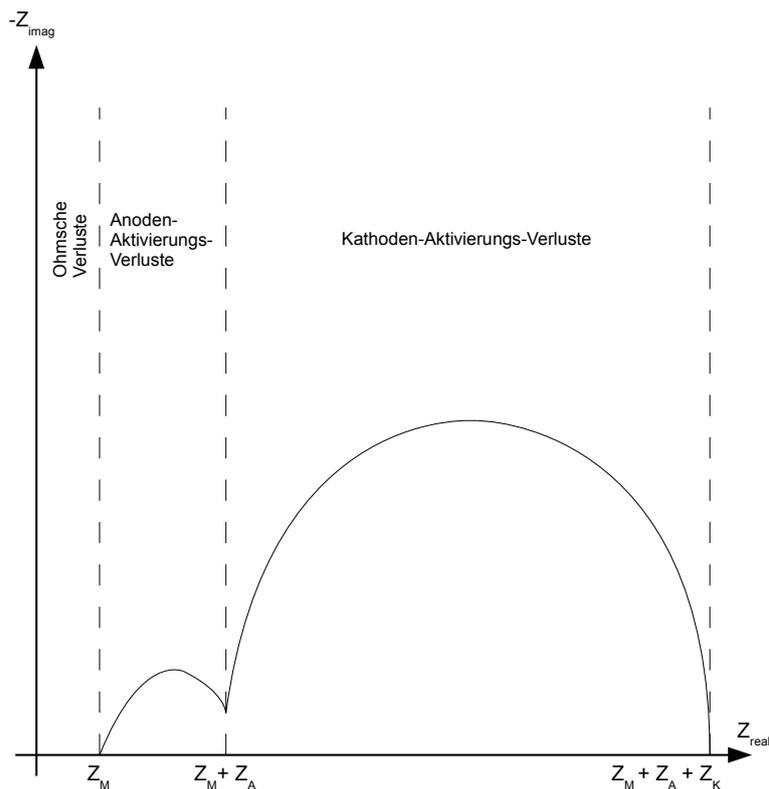


Abbildung 3.2: Nyquist-Diagramm einer hypothetischen Brennstoffzelle, nach [1]

Die Größe der Impedanzen korrespondiert mit der relativen Höhe der jeweiligen Verluste. Um diese richtig zuzuordnen zu können, müssen zuerst geeignete Impedanz-Modelle zu den Vorgängen in einer Brennstoffzelle erstellt werden.

3.3 Ersatzschaltbilder

Das Impedanzverhalten einer chemischen Reaktions-Schnittstelle wird als Parallelschaltung aus einem *Faradayschen Widerstand* (R_f) und einem *Doppelschicht-Kondensator* (C_{dl}) modelliert, siehe Abbildung 3.3.

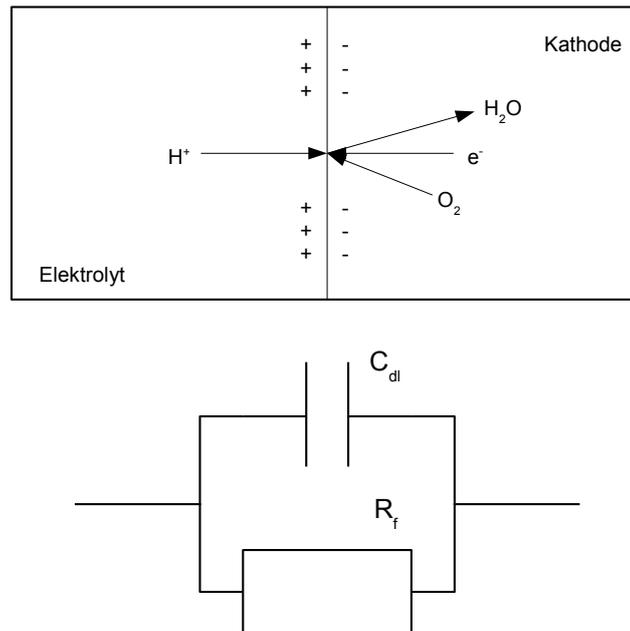


Abbildung 3.3: Ersatzschaltbild einer Reaktions-Schnittstelle, nach [1]

Dabei modelliert R_f den Widerstand infolge der Kinetik der elektrochemischen Reaktion und C_{dl} die Ladungstrennung zwischen Ionen und Elektronen entlang der Schnittstelle.

Das Nyquist-Diagramm in Abbildung 3.2 zeigt die Impedanzantwort eines Brennstoffzellenmodells, das aus zwei Reaktionsschnittstellen nach Abbildung 3.3 und einem ohmschen Membranwiderstand zusammengesetzt ist. Aus dem kleineren Halbkreis lassen sich die Anodenverluste ablesen, aus dem größeren die Kathodenverluste.

Zur Verfeinerung des Modells in Abbildung 3.2 wird der Massentransport in Brennstoffzellen durch das sogenannte *Warburg-Element* modelliert, dessen Eigenschaften aus Diffusionsprozessen hergeleitet wird. Die Impedanz einer unendlich dicken Diffusionsschicht ist gegeben durch:

$$Z = \frac{\sigma_i}{\sqrt{\omega}}(1 - j) \quad (3.7)$$

mit dem *Warburg-Koeffizient* σ_i für eine Spezies i :

$$\sigma_i = \frac{RT}{(n_i F)^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{c_i^0 \sqrt{D_i}} \right) \quad (3.8)$$

Dabei ist σ_i der Warburg-Koeffizient, A die Fläche der Elektrode, der Index i die Spezies, c_i die Massenkonzentration der Spezies i und D_i der Diffusivität der Spezies i . σ_i charakterisiert die Effektivität des Transports der Spezies i zur Reaktionschnittstelle oder von ihr weg. Nach Gleichung (3.7) sinkt die Warburg-Impedanz bei steigender Massenkonzentration, Diffusivität und Fläche der Elektrode.

Die oben genannte Warburg-Impedanz ist nur gültig für eine unendlich dicke Diffusionsschicht (sog. *unendliches* Warburg-Element). Für Brennstoffzellen wird daher das sogenannte *porös-gebundene* Warburgmodell verwendet, das vor allem bei niedrigen Frequenzen genauere Ergebnisse liefert:

$$Z = \frac{\sigma_i}{\sqrt{\omega}} (1 - j) \tanh \left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D_i}} \right) \quad (3.9)$$

wobei δ die Dicke der Diffusionsschicht ist.

Aus den bisher beschriebenen Elementen wird ein einfaches Ersatzschaltbild für eine komplette Brennstoffzelle unter Annahme eines unendlichen Warburg-Elements für die Kathode erstellt. Wir legen weiter fest, dass die Anoden-Aktivierung schneller ist als die Kathoden-Aktivierung. In Abbildung 3.4 sind physikalisches Bild, Ersatzschaltbild und dazugehöriges Nyquist-Diagramm dargestellt.

Die Impedanzantwort ergibt sich aus den Eigenschaften der einzelnen Schaltelemente. Der Nyquist-Plot zeigt zwei Halbkreise, gefolgt von einer diagonalen Linie. Der Hochfrequenz-Schnittpunkt (ganz links) mit der realen Achse stimmt überein mit dem ohmschen Widerstand unseres Modells, dem *Membranwiderstand* R_M . Der erste Halbkreis gehört zum RC-Modell der Anoden-Kinetik. Sein Durchmesser ergibt den Faraday-Widerstand für die Anode, den sogenannten *Anodenwiderstand* R_A , der Durchmesser des zweiten Halbkreises den *Kathodenwiderstand* R_K . Die diagonale Linie bei niedrigen Frequenzen repräsentiert den Massentransport, modelliert durch die unendliche Warburg-Impedanz Z_W .

Wasserstoffmoleküle sind kleiner als Sauerstoffmoleküle und diffundieren daher leichter durch die Reaktionschnittstelle. Im Modell auf Abbildung 3.3 wird das durch einen kleineren ohmschen Widerstand R_f parallel zur Doppelschichtkapazität C_{dl} ausgedrückt. Daraus ergibt sich die Frequenzabhängigkeit der Parallelschaltung und in weiterer Folge die des Gesamtmodells.

Das gezeigte Modell ist rein qualitativ zur Veranschaulichung. Angewendet auf reale PEM-Brennstoffzellen sind die Größenverhältnisse derart, dass der erste Halbkreis gegenüber dem zweiten vernachlässigbar klein ausfällt, da die Kathoden-Verluste sehr viel größer sind als die der Anode.

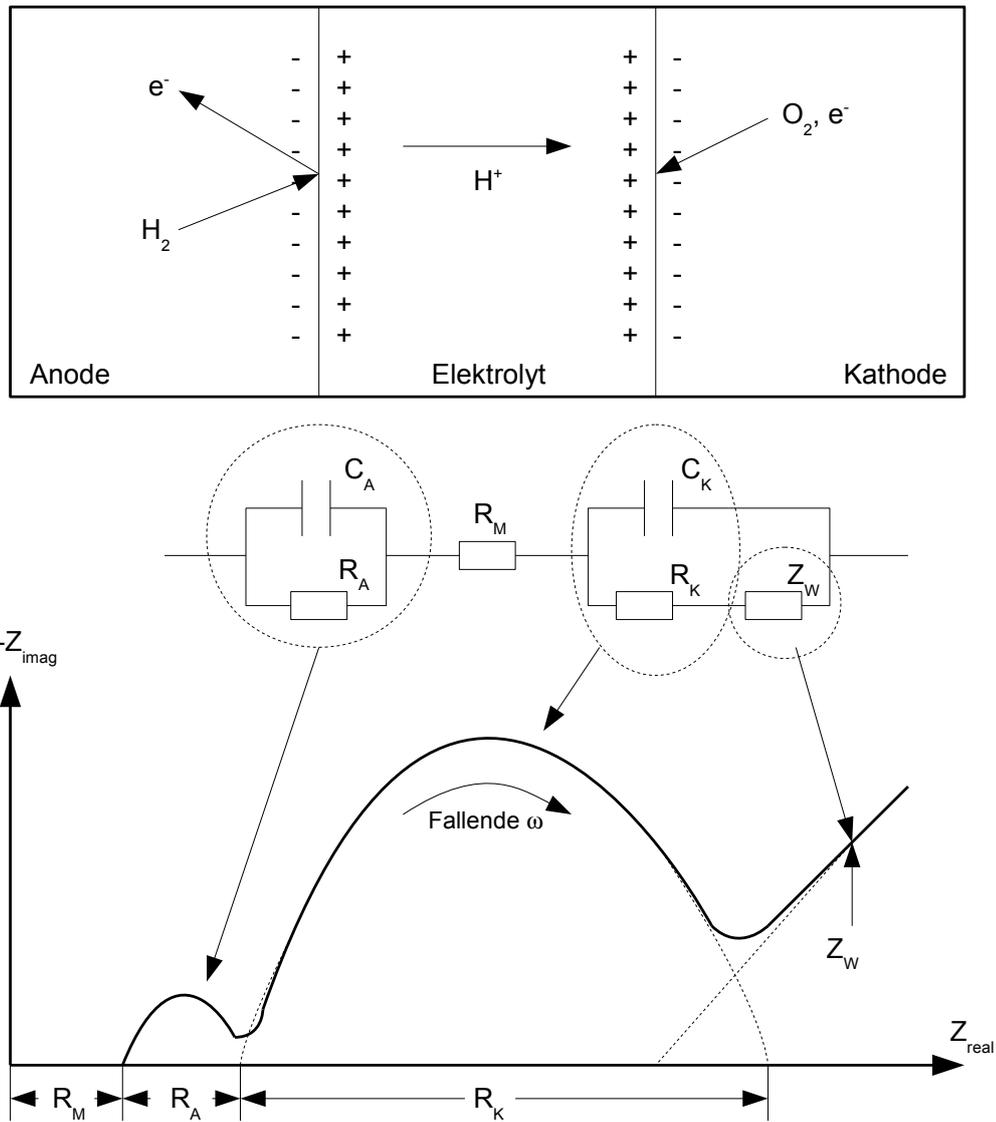


Abbildung 3.4: Physikalisches Bild, Ersatzschaltbild und Nyquistdiagramm einer Brennstoffzelle, nach [1]

3.4 Charakterisierung von Betriebszuständen mit EIS und Widerstandsmessungen

Es wurden Analysemethoden entwickelt, um Betriebszustände von Brennstoffzellensystemen ohne die Anwendung von aufwändigen ex-situ-Methoden zu messen und zu regeln. In diesem Kapitel wird der aktuelle (2009) Stand der Technik vorgestellt.

3.4.1 Überflutung, Austrocknung

Wasser sammelt sich langsam in der Brennstoffzelle. Es kann mehrere Minuten dauern, bis ein Gas-Kanal völlig verstopft ist. Sobald es aber so weit ist, sinkt die Zellenspannung innerhalb weniger Sekunden auf null ab. Der weitere Betrieb eines Brennstoffzellen-Stapels mit einer überfluteten Zelle ist für diesen sehr schädlich. Der kritische Betriebszustand muss daher möglichst früh erkannt werden, um rechtzeitig Maßnahmen setzen zu können [5].

Eine Austrocknung der Membran reduziert deren Leitfähigkeit. Die ionischen Cluster werden verkleinert und die Verbindungskanäle in der Polymerstruktur verschmälert. Die reduzierte Protonenmobilität führt zu einem Anstieg des Membranwiderstands und damit zu einem höheren Leistungsverlust. Dieser führt wiederum zu ungleichmäßiger Erwärmung der Membran. Wenn die Membran an einzelnen Stellen komplett austrocknet, setzt sich der Erhitzungsprozess weiter fort, sie zerfällt und es entstehen Löcher. Wenn sich Wasserstoff und Sauerstoff direkt mischen, besteht Feuer- und Explosionsgefahr [6].

Die technisch einfachste Methode, um Überflutung zu erkennen, ist, jede einzelne Zellenspannung zu überwachen. Überflutung beginnt bei einer oder wenigen Zellen eines Stapels. Diese Ausreißer können durch Vergleich ihrer Zellenspannung mit dem Median-Wert des Stapels erkannt werden [7]. In festgelegten zeitlichen Abständen werden die Zellenspannungen gemessen und die Differenz zwischen Einzelzellenspannungen und dem Median-Wert berechnet. Wenn der Absolutbetrag der Differenz für eine Zelle größer als ein definierter Wert ist, wird die Zelle als überflutet erkannt. Da Brennstoffzellenstapel in der Anwendung jedoch aus mehreren 100 Zellen bestehen, ist die Realisierung wenig praktikabel [5].

Eine für Stapel von Brennstoffzellen besser geeignete Methode ist die Überwachung von Membran-, Anoden- und Kathodenwiderstand [5]. Dafür muss im Betrieb der Brennstoffzelle in periodischen Abständen ein gesamtes Impedanzspektrum aufgenommen werden. Aus den Messwerten werden die jeweiligen Impedanzen berechnet und in Abhängigkeit von Befeuchtungszustand und Alter der Zelle dargestellt. Über ein zuvor erstelltes Ersatzschaltbild-Modell wird dann auf den Überflutungs- oder Austrocknungszustand der Brennstoffzelle zurückgerechnet. Die Nachteile dieser Methode sind: zeitaufwändige Messungen, geringe Fehlersicherheit.

Ein schnelleres Verfahren zur Detektion von Anoden-Überflutung basiert auf Impedanzmessungen bei festgelegten Frequenzen (< 6 Hz) [7]. Die Messwerte werden dabei mit Werten aus einer Tabelle verglichen. Diese muss im Laufe der Alterung der Brennstoffzelle regelmäßig mit neuen Referenzwerten aktualisiert werden. Diskrete Messwerte

sind schneller verfügbar als ganze Spektren, es ist jedoch auch mit dieser Methode nicht möglich, Überflutung zu erkennen, bevor die Zellenspannung bereits gefallen ist.

Eine Früherkennung von Überflutung und Austrocknung und deren Unterscheidung ist mit einem Impedanz-basierten Verfahren möglich, bei dem die Messwerte bei zwei unterschiedlichen Frequenzen ausreichen [8]. Es wird der negative Imaginärteil bei 0,5 Hz ($-Z''_{0,5\text{Hz}}$) als „Überflutungs-Indikator“ bezeichnet, da sich Massentransportprobleme auf Grund von Überflutung besonders leicht im niederfrequenten Bereich detektieren lassen. Der Realteil der Impedanz bei 1 kHz ($Z'_{1\text{kHz}}$) wird als „Hochfrequenzwiderstand“ bezeichnet. Aus der Änderung dieser Werte bezogen auf den Referenzwert für die beobachtete Brennstoffzelle können Spannungsabfälle zuverlässig vorausgesagt werden. Es kann dabei zwischen Überflutung und Austrocknung unterschieden werden.

3.4.2 Bläschenbildung

Mit der *Fast Fourier Transform Current Pulse* (FFTCP)-Methode können dynamische Informationen über den ohmschen Zellwiderstand während Elektrolyse-Reaktionen gewonnen werden, was mit konventioneller EIS nicht möglich ist [9]. Die Impedanz der Brennstoffzelle wird bei einer Frequenz von 2441 Hz und deren Oberwellen gemessen. Wenn der Realteil der Impedanz um ca. 10 % steigt, haben sich Gasbläschen gebildet.

3.4.3 Defekte Zelle

Eine defekte Zelle in einem Brennstoffzellenstapel reduziert die Leistung des Gesamtsystems und schädigt dieses, wenn sie nicht rechtzeitig erkannt wird. Die Ursachen sind Ausdünnung der Membran, Lecks in der Membran, starke Alterung des Katalysators, teilweise Zerstörung der Elektrode oder Ablösung der Elektrode von der Membran [10]. Der Membranwiderstand der defekten Zelle steigt auf das zehnfache des Referenzwertes an. Wenn die Anzahl der Zellen des Stapels bekannt ist, kann durch periodische Messung des Gesamt-Membranwiderstands bei einem entsprechenden Anstieg auf eine defekte Zelle geschlossen werden.

3.4.4 Luft-Stöchiometrie

Durch Impedanzmessungen bei einer diskreten Frequenz von 0,1 Hz kann zusammen mit der Zellenspannung und Alterungsparametern die Luft-Stöchiometrie berechnet werden [11]. Die Alterungsparameter werden durch rekursive Berechnungen aus Messdaten gewonnen und müssen für jede Zelle neu bestimmt werden.

3.5 Die AVL-THDATM-Methode

3.5.1 Einführung

Die Serienschaltung von mehreren Brennstoffzellen zu einem sogenannten *Stapel* birgt die Gefahr, dass der kritische Zustand einer einzelnen Zelle ein Versagen des gesamten Stapels verursacht und dessen Lebensdauer und Zuverlässigkeit reduziert. Um dem vorzubeugen, kann die Spannung jeder einzelnen Zelle überwacht werden. Die Verdrahtung von großen Brennstoffzellenstapeln ist jedoch aufwändig und kostspielig. Es wird daher eine stark vereinfachte Technologie zur Überwachung von Brennstoffzellenstapeln gefordert, die für den Serienbetrieb geeignet ist. Der Betriebszustand soll aus der Summenspannung aller Zellen, der *Stapelspannung*, abgeleitet werden. Es soll ein Ausgangssignal in Echtzeit generiert werden, das die einwandfreie Funktion jeder einzelnen Zelle anzeigt.

3.5.2 Nachweis harmonischer Verzerrungen

Im Falle eines kritischen Zellenzustands vergrößert sich die Massentransportregion in der Strom-Spannungs-Kennlinie im Vergleich zum Referenzzustand. Die Übertragungsfunktion wird im Betrieb nichtlinear und verursacht daher Verzerrungen. Diese bilden Oberwellen mit ganzzahligen Vielfachen der Frequenz der Grundschwingung. Zur Analyse wird dem Betriebsstrom parallel zum Arbeitspunkt eine schwache Sinusschwingung überlagert. So lange die U-I-Kennlinie linear ist, ist das Antwortsignal auch sinusförmig.

Treten Oberwellen im Spektrum auf, werden diese detektiert, auch wenn sie nur von einer einzelnen Zelle verursacht werden. Da dieser Ansatz die Bildung von Oberwellen analysiert, wird das Akronym „THDA“ (*total harmonic distortion analysis*) [4] für diese Technologie verwendet.

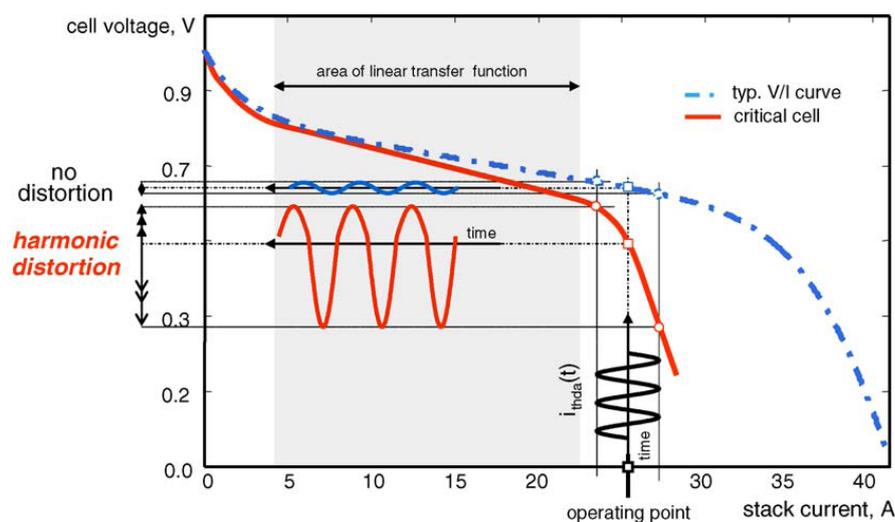


Abbildung 3.5: Verzerrung eines Sinus-Signals [4]

Abbildung 3.5 zeigt das Prinzip der Verzerrung eines sinusförmigen Stromsignals. Der

Arbeitspunkt des Messobjekts ist entweder kritisch (durchgezogene Linie) oder normal (strich-punktierte Linie). Bei Brennstoffzellen treten harmonische Verzerrungen bei unzureichender Gasversorgung oder Massentransport-Problemen auf, oder wenn die Zellenspannung aus anderen Gründen kurzzeitig driftet.

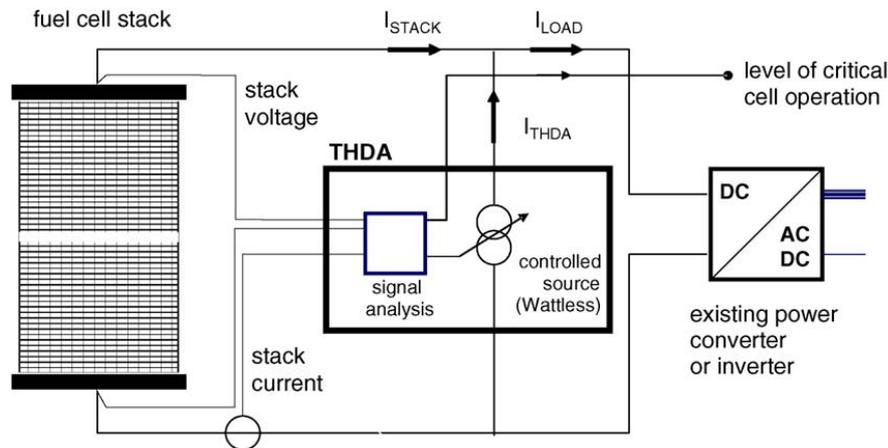


Abbildung 3.6: Aufbau der THDA-Apparatur [4]

In Abbildung 3.6 ist der Aufbau der THDA-Apparatur schematisch dargestellt. Eine zusätzliche Signalquelle überlagert dem System einen Wechselstrom. Das Signal wird mit Hilfe eines Kondensators in den Gleichstromkreis eingekoppelt. Die mittlere Ausgangsleistung des Stapels wird dadurch nicht beeinflusst. Durch eine Hochpass-Kopplung wird nur der Wechselanteil der Stapelspannung gemessen und so der gesamte Dynamikbereich des Analog-Digital-Wandlers ausgenutzt. Die Messung, Filterung und Transformation des Signals vom Zeit- in den Frequenzbereich erfolgt durch einen digitalen Signalprozessor (DSP). Die Verarbeitungszeit ist gering und erlaubt Echtzeitberechnungen im dynamischen Betrieb.

3.5.3 Anwendungen bei Brennstoffzellen

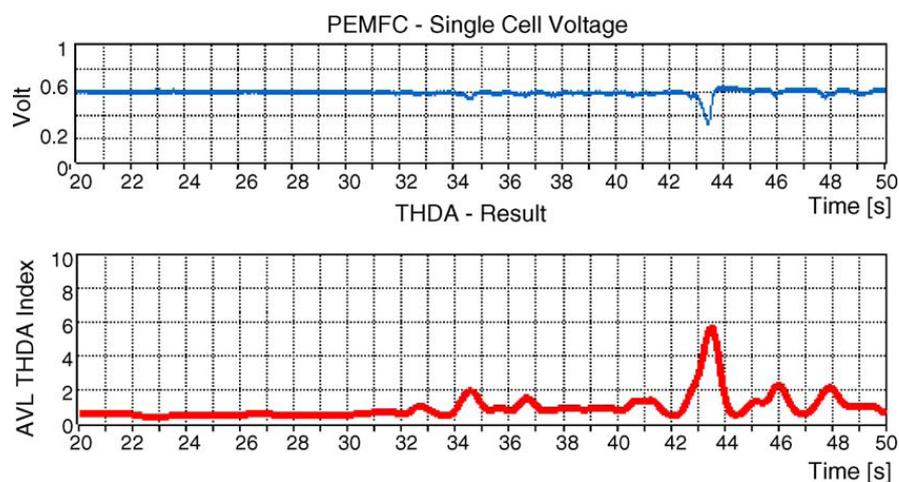


Abbildung 3.7: THDA bei niedriger Luftstöchiometrie [4]

Zur Simulation eines kritischen Zustands auf der Kathodenseite wird die Luft-Stöchiometrie reduziert. Dadurch sinkt der Sauerstoff-Partialdruck und der Kathodenwiderstand steigt. In Folge sinkt die Zellenspannung langsam und das überlagerte Messsignal wird verzerrt. Abbildung 3.7 zeigt Messungen aus der Literatur [4]. Auch kleinste Änderungen der Zellenspannung werden mit der THDA-Technologie erkannt.

Ähnliche Versuche können auf der Anoden-Seite durchgeführt werden. Die Versorgung mit Treibstoff wird reduziert, und wie das Literaturbeispiel in Abbildung 3.8 zeigt, kann ein Spannungsabfall mit THDA rechtzeitig erkannt werden.

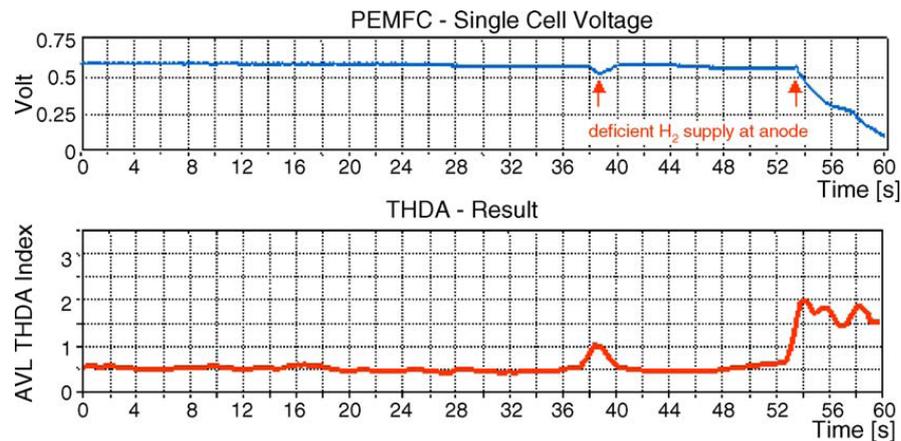


Abbildung 3.8: THDA bei kritischem Zustand der Anode [4]

3.5.4 Nachteile der THDA-Methode

Im Vergleich zu anderen Installationen im Laborbereich ist die THDA-Apparatur empfindlich gegenüber elektromagnetischen Störungen. Diese werden verursacht durch Transformatoren, elektromagnetische Relais und Ventile, elektrostatische Entladungen oder allgemein durch nicht ausreichend entstörte Elektrogeräte. Die in realen Brennstoffzellensystemen auftretenden Störungen werden erkannt und herausgerechnet.

Kapitel 4

Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wird ein PEM-Brennstoffzellenstapel untersucht, bestehend aus sechs in Serie geschalteten Einzelzellen. Er wurde von einem Projektpartner zur Verfügung gestellt, Details siehe Kapitel 7.1.

Die Untersuchungen wurden am Teststand am Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik an der TU Graz durchgeführt. Dieser wurde im Zuge einer früheren Diplomarbeit konstruiert [12] und für die aktuellen Anforderungen modifiziert und erweitert, siehe Kapitel 7.2.

4.1 Charakterisierung im Neuzustand

Der Stapel wurde in neuem und unbenutzten Zustand geliefert. Vor der Charakterisierung wurde er nach der vom Lieferant vorgegebenen Prozedur eingefahren. Dies ist notwendig, um durch die Herstellung bedingte Verunreinigungen von den Katalysatoren zu entfernen.

4.1.1 U-I-Kennlinie

Nach erfolgreich beendeter Einfahrprozedur wurde die erste U-I-Kennlinie aufgenommen, siehe Abbildung 4.1.

Die maximale Strombelastung wurde vom Hersteller vorgegeben und auf 100 % normiert. Die Stapelspannung wurde auf den maximal zulässigen Wert für den Dauerbetrieb normiert.

Bei der Aufnahme der U-I-Kennlinie wurden folgende Einstellungen verwendet:

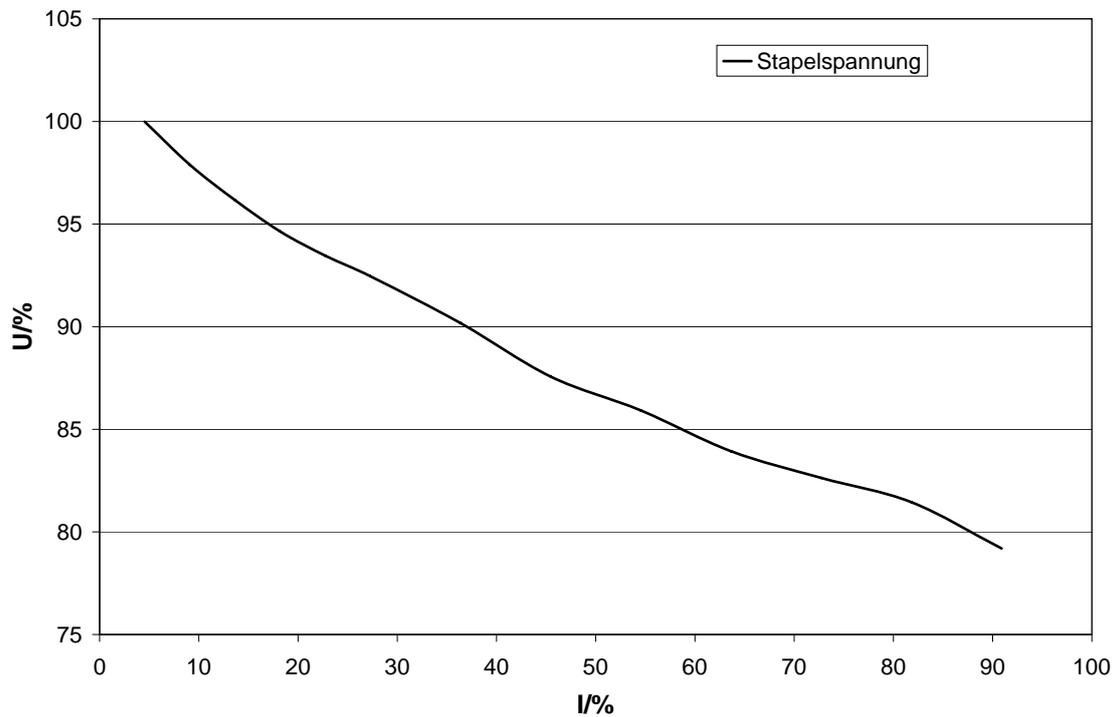


Abbildung 4.1: U-I-Kennlinie im Neuzustand, normiert

Zellentemperatur	80 °C
Befeuchttemperatur	64 °C
relative Gasfeuchte	50 %
Gasdruck Anode	500 mbar
Gasdruck Kathode	500 mbar
Luft-Stöchiometrie	2
H_2 -Stöchiometrie	1,5

4.1.2 Impedanz-Spektrum

Als nächster Schritt wurde ein Impedanzspektrum jeweils bei minimaler und maximaler Belastung aufgenommen, siehe Abbildung 4.2.

Die dabei verwendeten Einstellungen sind:

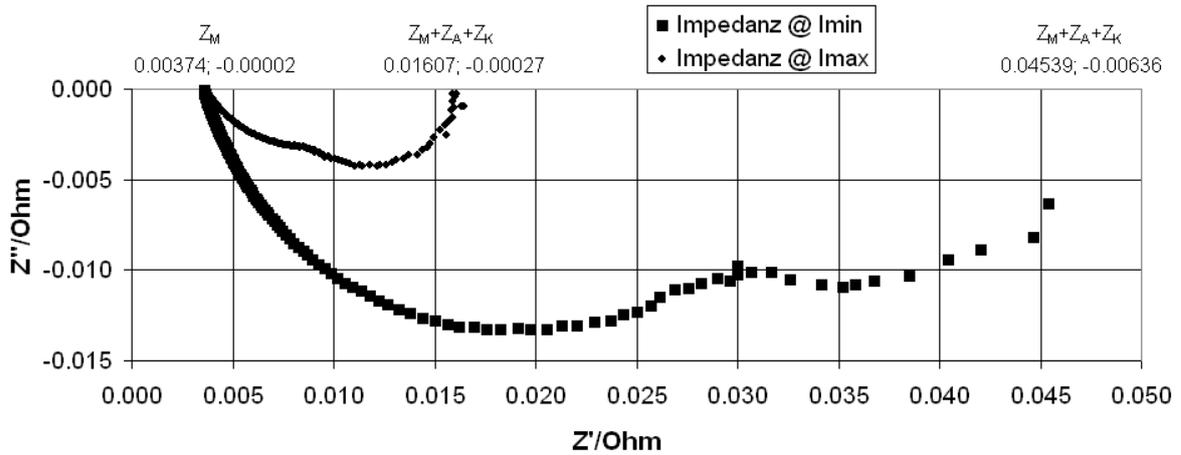


Abbildung 4.2: Impedanz-Spektrum bei minimaler und maximaler Belastung

Zellentemperatur	80 °C
Befeuchttemperatur	64 °C
relative Gasfeuchte	50 %
Gasdruck Anode	500 mbar
Gasdruck Kathode	500 mbar
Luft-Stöchiometrie	2
H ₂ -Stöchiometrie	1,5
minimale Frequenz	100 mHz
maximale Frequenz	10 kHz
Amplitude	10 mV

Es wurden alle Messpunkte mit induktivem Anteil ausgeblendet, da diese auf Leitungsinduktivitäten zurückzuführen sind und nichts über das Messobjekt aussagen. Aus dem Nyquist-Diagramm lassen sich die zwei für die Leistungsverluste verantwortlichen Impedanzen ablesen.

Der Membranwiderstand $R_M = 3,74 \text{ m}\Omega$ wird am Schnittpunkt der Impedanzkurve mit der X-Achse bei der höheren Frequenz abgelesen, in Abbildung 4.2 ganz links. Die Impedanz $R_M + R_A + R_K$ entspricht dem Schnittpunkt bei der niedrigeren Frequenz, in Abbildung 4.2 jeweils rechts.

Der Membranwiderstand ändert sich dabei unter Belastung nicht, signifikante Unterschiede treten beim Kathodenwiderstand R_K auf. Da der erste Halbkreis des Nyquist-Diagramms vollständig in den zweiten integriert ist, kann der Anodenwiderstand R_A mit 0 angenommen werden. R_K berechnet sich demnach wie folgt:

$$R_K = (R_M + R_A + R_K) - R_M \quad (4.1)$$

unter der Annahme

$$R_A = 0 \quad (4.2)$$

Aus $R_M = 3,74 \text{ m}\Omega$ und $R_M + R_K = 45,39 \text{ m}\Omega$ für I_{\min} folgt $R_K = 41,65 \text{ m}\Omega$, aus

$R_M + R_K = 16,07 \text{ m}\Omega$ für I_{\max} entsprechend $R_K = 12,33 \text{ m}\Omega$.

4.2 Alterungsvorgänge

Die Leistungsfähigkeit von Brennstoffzellen nimmt mit zunehmendem Alter ab. Um die Auswirkungen zu untersuchen, wurde vom Lieferant die Prozedur für langsames Altern vorgegeben, siehe Abbildung 4.3.

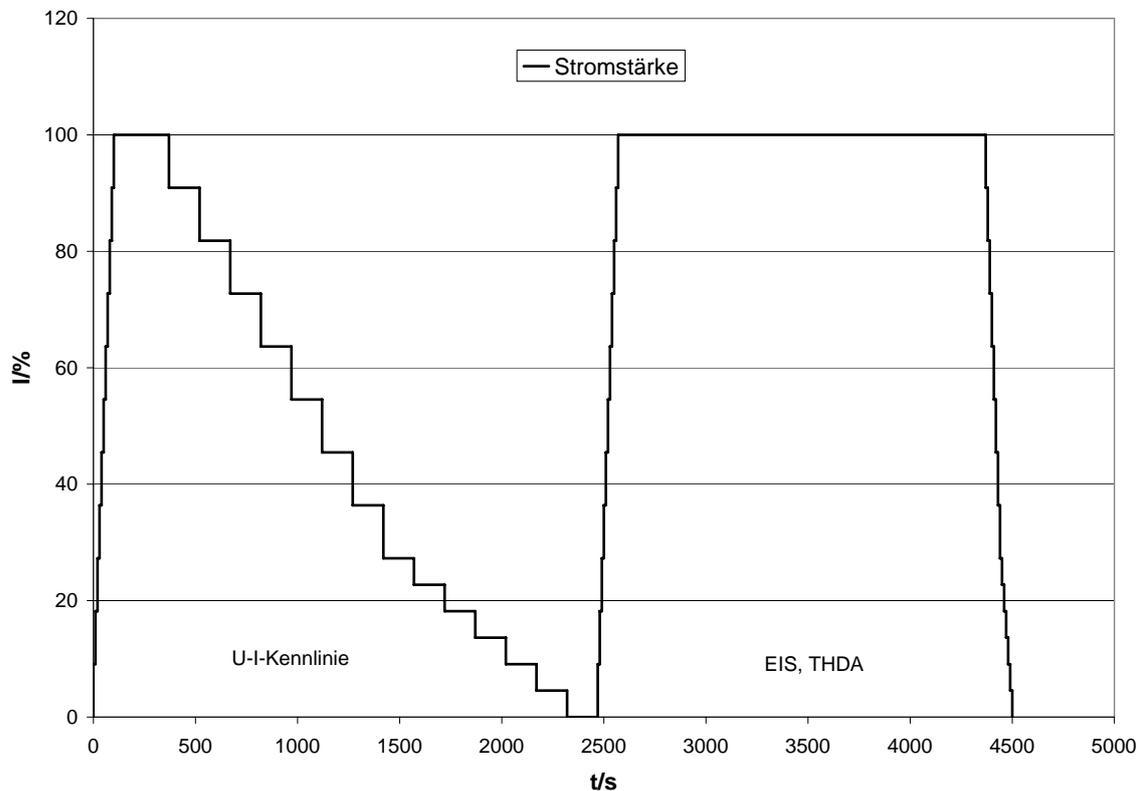


Abbildung 4.3: Prozedur für langsames Altern, siehe Text

Es werden folgende Schritte durchlaufen:

1. Hochfahren auf maximal zulässige Leistung
2. Aufnahme einer U-I-Kennlinie
3. Erneutes Hochfahren auf maximal zulässige Leistung
4. Halten der Leistung für 30 min, währenddessen Aufnahme von Impedanzspektren und Durchführen von THDAs
5. Herunterfahren auf null

Ein vollständiges Durchlaufen der Prozedur heißt *Zyklus*. Es können im Zuge einer Messung mehrere Zyklen hintereinander durchgeführt werden.

4.2.1 U-I-Kennlinien unter Referenzbedingungen

Ein geeignetes Mittel zur Analyse der Brennstoffzellen-Leistung ist die U-I-Kennlinie, siehe Kapitel 2.1.4. Es wurde über die Lebensdauer des Brennstoffzellenstapels im Zuge jedes Zyklus eine U-I-Kennlinie unter Referenzbedingungen aufgenommen. Das sind die vom Hersteller vorgegebenen, optimalen Bedingungen für den Dauerbetrieb des Stapels. Es gelten dabei folgende Einstellungen:

Zellentemperatur	80 °C
Befeuchtertemperatur	64 °C
relative Gasfeuchte	50 %
Gasdruck Anode	500 mbar
Gasdruck Kathode	500 mbar
Luft-Stöchiometrie	2
H_2 -Stöchiometrie	1,5

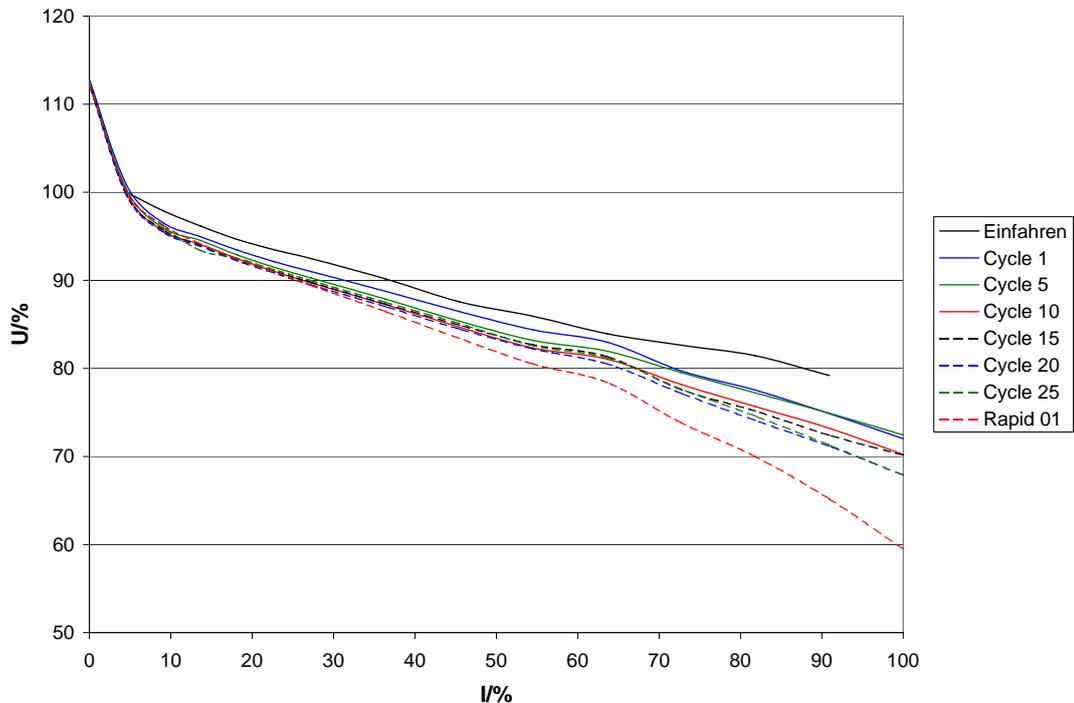


Abbildung 4.4: U-I-Kennlinie: Alterung unter Referenzbedingungen. Cycle 1 bis 25: Alterungszyklen, Rapid 01: schnelle Alterungsprozedur

Abbildung 4.4 zeigt die Entwicklung der Leistung des Brennstoffzellenstapels von Beginn bis zum Ende der definierten Lebensdauer. Es ist deutlich erkennbar, dass nach dem ersten Zyklus eine hohe Frühschädigung eintritt. Danach stabilisiert sich der Alterungsvorgang. Abschließend wurde noch ein sogenannter *Rapid Aging Cycle* (in der Abbildung als „Rapid 01“ bezeichnet) durchgeführt, mehr dazu siehe Kapitel 4.2.3.

4.2.2 Impedanzspektren unter Referenzbedingungen

Während jedes einzelnen Alterungszyklus wurde ein Impedanzspektrum mit folgenden Einstellungen aufgenommen:

Zellentemperatur	80 °C
Befeuchtertemperatur	64 °C
relative Gasfeuchte	50 %
Gasdruck Anode	500 mbar
Gasdruck Kathode	500 mbar
Luft-Stöchiometrie	2
H_2 -Stöchiometrie	1,5
minimale Frequenz	50 mHz
maximale Frequenz	550 Hz
Amplitude	20mV

Der Frequenzbereich wurde nach Analyse des Spektrums aus Kapitel 4.1 auf den repräsentativen Bereich reduziert, um Mess- und Nachbearbeitungszeit zu sparen. Die Amplitude wurde auf Empfehlung des Lieferanten des Brennstoffzellenstapels auf 20 mV festgelegt.

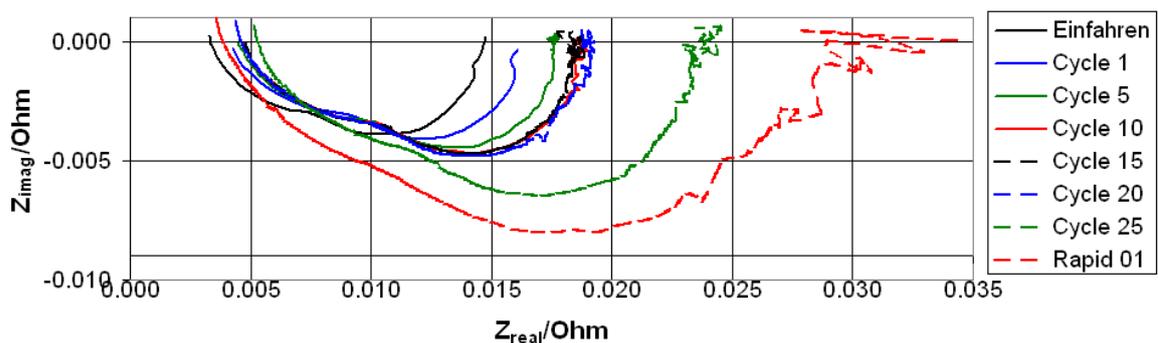


Abbildung 4.5: Nyquist-Diagramm der Alterung unter Referenzbedingungen. Cycle 1 bis 25: Alterungszyklen, Rapid 01: schnelle Alterungsprozedur

Abbildung 4.5 zeigt ausgewählte Nyquist-Diagramme in unterschiedlichen Alterungszuständen. Der Membran- und der Kathodenwiderstand nehmen mit fortschreitender Alterung zu, ebenso die Fluktuation der Messwerte bei niedrigen Frequenzen.

Die selben Alterungszyklen sind in Abbildung 4.6 als Bodediagramm dargestellt. Bei Frequenzen < 1 Hz sind deutliche Fluktuationen erkennbar.

4.2.3 Schnelle Alterungsprozedur

Die Automobilindustrie gibt zur Simulation von Belastungen die *schnelle Alterungsprozedur* vor. Dabei wird der Ausgangsstrom des Brennstoffzellenstapels derart geregelt, dass die Einzelzellenspannungen alle 30 s zwischen 0,7 V und 0,9 V umgeschaltet werden.

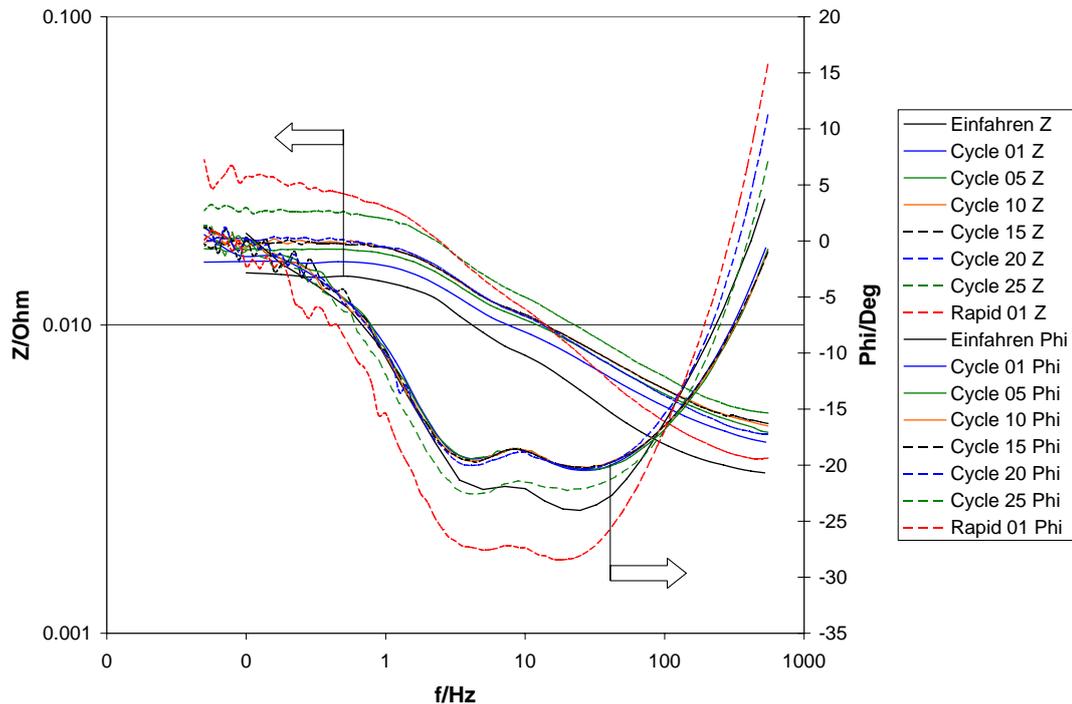


Abbildung 4.6: Bode-Diagramm ausgewählter Alterungs-Zyklen: Cycle 1 bis 25: Alterungszyklen, Rapid 01: schnelle Alterungsprozedur

Die Prozedur wurde für die Dauer von 445 Zyklen unter Referenzbedingungen angewendet. Danach wurde der Stapel zur Untersuchung der Ergebnisse charakterisiert. Abbildung 4.7 zeigt jeweils die U-I-Kennlinie vor und nach der schnellen Alterungsprozedur. Bei Belastungen von über 20 % des zulässigen Stroms wird ein deutlicher Abfall der Stapelspannung erkennbar. Bei Maximalbelastung sinkt die Stapelspannung unter den Wert von 60 % des empfohlenen Maximalwerts. Der Lieferant rät ab diesem Wert von einer weiteren Verwendung des Stapels ab.

Auch im Impedanz-Spektrum ist die Schädigung deutlich erkennbar, siehe Abbildung 4.5. Der Kathodenwiderstand und die Fluktuationen bei niedrigen Frequenzen steigen stark an.

Aus Sicherheitsgründen wird der untersuchte Brennstoffzellenstapel nicht mehr in Betrieb genommen. Undichte Membrane führen zu direkter Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff, was akute Explosionsgefahr mit sich bringt [6].

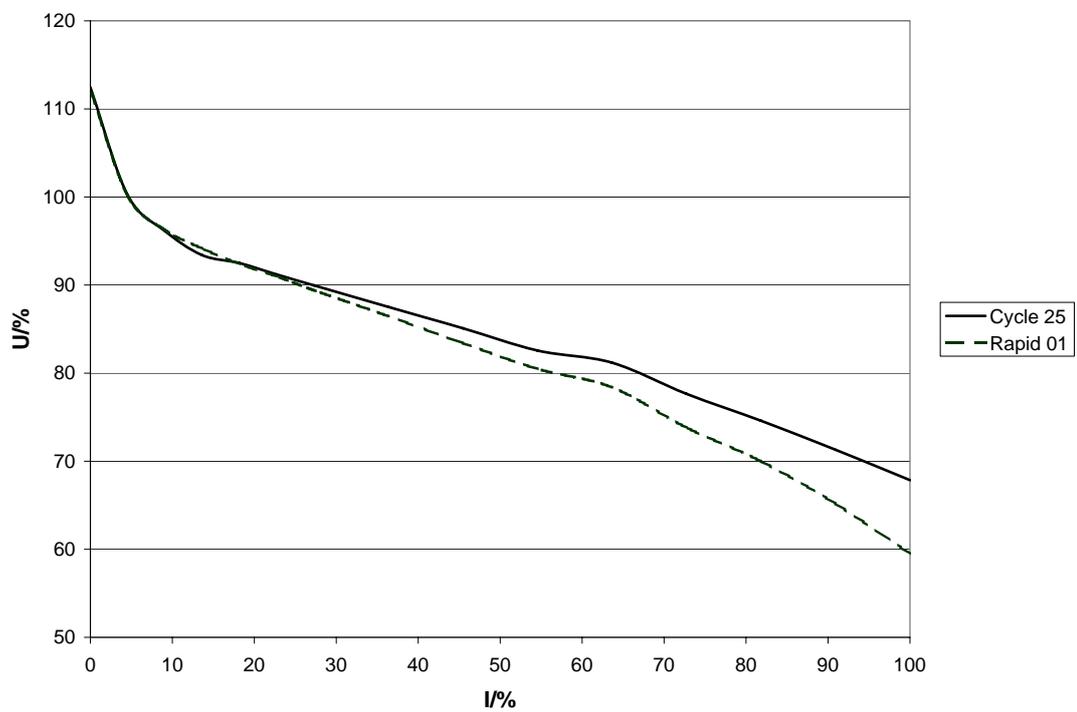


Abbildung 4.7: U-I-Kennlinie: Cycle 25: Alterungszyklus 25, Rapid 01: nach 445 schnellen Alterungs-Zyklen

4.3 Kritische Betriebszustände

Beim Betrieb von Brennstoffzellensystemen treten kritische Betriebszustände auf, die die Leistung reduzieren oder die Zellen sogar schädigen, siehe Kapitel 3.4. Mit dem vorhandenen Teststand können folgende kritische Betriebszustände simuliert werden:

- Unterversorgung mit Gasen
- Austrocknung
- Druckabfall

Eine genaue Beschreibung des Teststands findet sich in Kapitel 7.2.

4.3.1 Stöchiometrie

Nach dem ersten Alterungszyklus wurden bei unterschiedlichen Luft- und Wasserstoff-Stöchiometrien Impedanzspektren über den gesamten messbaren Frequenzbereich aufgenommen. Das Nyquistdiagramm ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

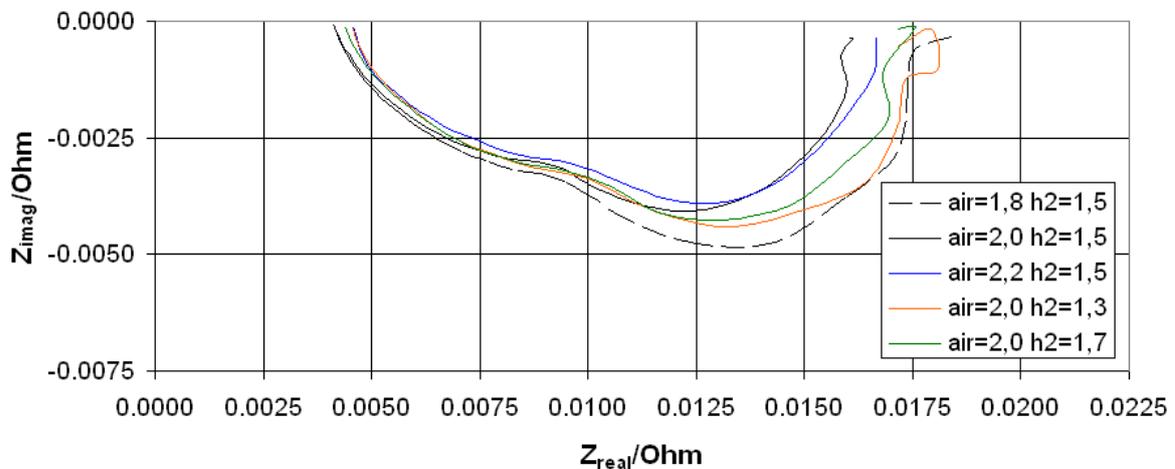


Abbildung 4.8: Impedanz-Spektren bei verschiedenen Stöchiometrien. air: λ_{Air} , h2: λ_{H_2}

Die Einstellung $\lambda_{\text{Air}} = 2,0$ und $\lambda_{\text{H}_2} = 1,5$ entspricht dabei den Referenzbedingungen. Es ist deutlich erkennbar, dass bereits geringe Abweichungen zu einer Erhöhung des Kathodenwiderstands führen. Bei extremer Unterversorgung mit Luft oder Wasserstoff (siehe Abb. 4.8, Kennlinien „air = 1.8 h2 = 1.5“ und „air = 2.0 h2 = 1.3“), treten bei Frequenzen < 1 Hz starke Fluktuationen der Impedanz auf.

Das Verhalten des Brennstoffzellenstapels bei Unterversorgung mit Luft wurde in Abhängigkeit des Alters untersucht, siehe Abbildung 4.9. Der Kathodenwiderstand unter Referenzbedingungen nimmt mit dem Alter zu, während sich die Zunahme im Vergleich zu den Referenzbedingungen bei Unterversorgung mit Luft nicht ändert.

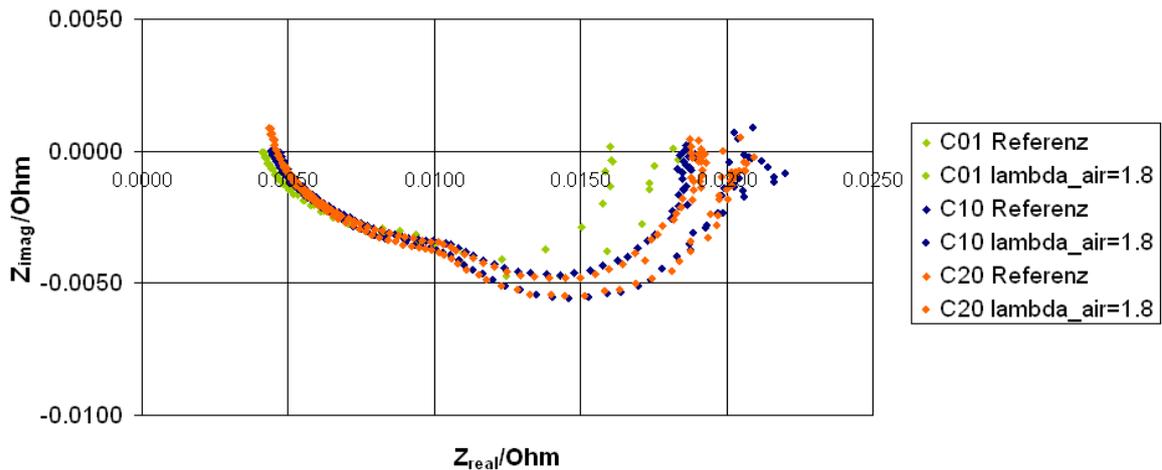


Abbildung 4.9: Luftstöchiometrie bei verschiedenen Alterszuständen. C01 bis C20: Alterungszyklen

4.3.2 Austrocknung

Um den Stapel durch die langen Messzeiten nicht zu stark zu schädigen, wurde statt kompletter Austrocknung die relative Gasfeuchte auf Anoden- und Kathodenseite von 50 % auf 25 % reduziert. Die in verschiedenen Alterszuständen aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 4.10 dargestellt.

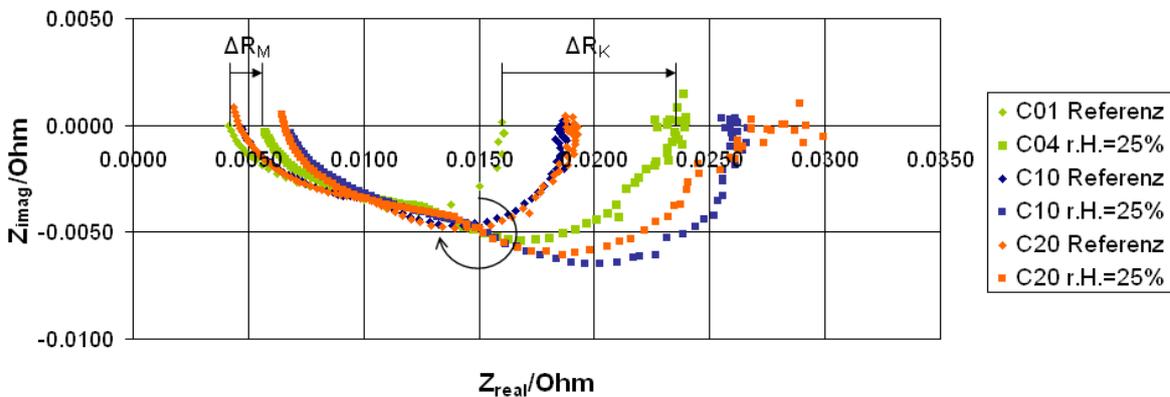


Abbildung 4.10: Austrocknung bei verschiedenen Alterszuständen. C01 bis C20: Alterungszyklen

Im Vergleich zur Luft-Unterversorgung ändert sich auch der Membranwiderstand signifikant. Hier ist besonders gut zu sehen, wie sich das Nyquist-Diagramm mit zunehmendem Zellenalter im Uhrzeigersinn dreht.

4.3.3 Gasdruck

Der Druck lässt sich auf Anoden- und Kathodenseite jeweils über einen manuellen *Gegendruckregler* stufenlos einstellen. Dies ermöglicht die Aufnahme von Messungen

bei unterschiedlichen Druckzuständen. Aus Rücksicht auf das Messobjekt wurden Druckunterschiede zwischen Anode und Kathode vermieden. Nach dem ersten Alterungszyklus wurden Impedanzspektren bei vier verschiedenen Gasdrücken aufgenommen, siehe Abbildung 4.11.

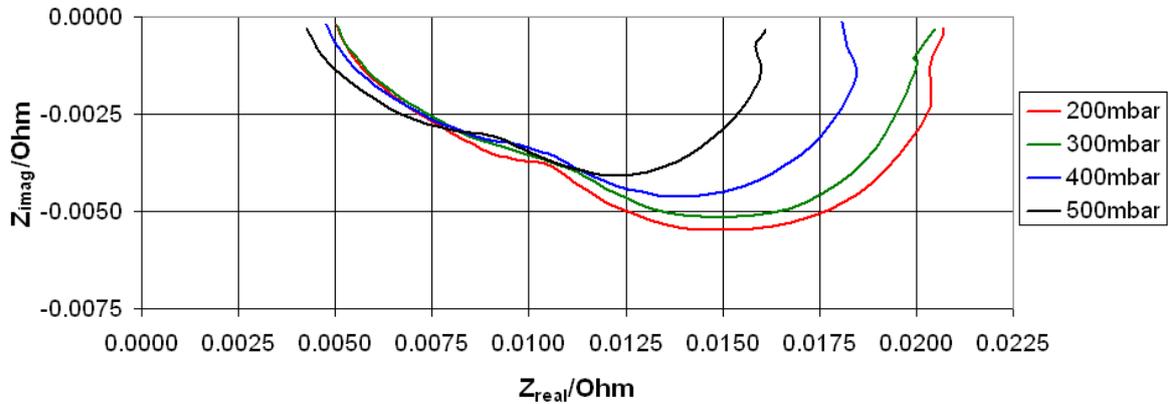


Abbildung 4.11: Nyquistdiagramm bei verschiedenen Gasdrücken

Bei sinkendem Druck nehmen sowohl Membran-, als auch Kathodenwiderstand zu, jedoch sind die Fluktuationen bei niedrigen Frequenzen im Vergleich zu anderen kritischen Betriebszuständen weniger stark. Es verändert sich der Durchmesser des zweiten Halbkreises im Nyquistdiagramm und damit die komplexe Impedanz.

Um die Auswirkungen des Zellenalters auf die Impedanzspektren zu untersuchen, wurden jeweils Messungen bei einem Referenzdruck von 500 mbar und einem reduzierten Druck von 400 mbar durchgeführt, siehe Abbildung 4.12.

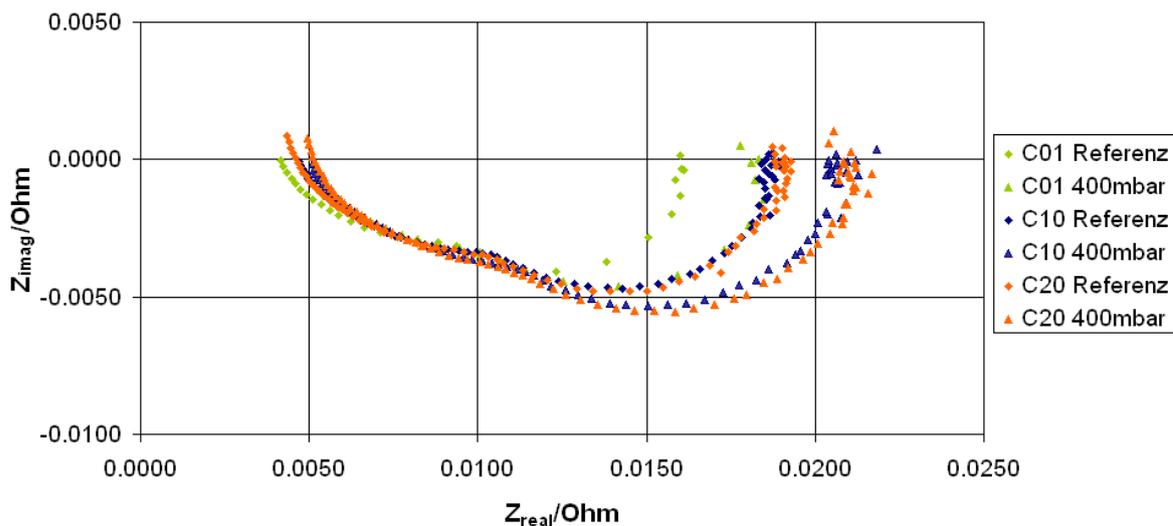


Abbildung 4.12: Auswirkung des Gasdrucks bei verschiedenen Alterszuständen. C01 bis C20: Alterungszyklen

Wie aus Abbildung 4.12 ersichtlich ist, ändert sich der Kathodenwiderstand bei fortschreitender Alterung kaum mehr.

Die über die Lebensdauer des Brennstoffzellen-Stapels untersuchten kritischen Betriebszustände sind in Abbildung 4.13 zusammenfassend dargestellt.

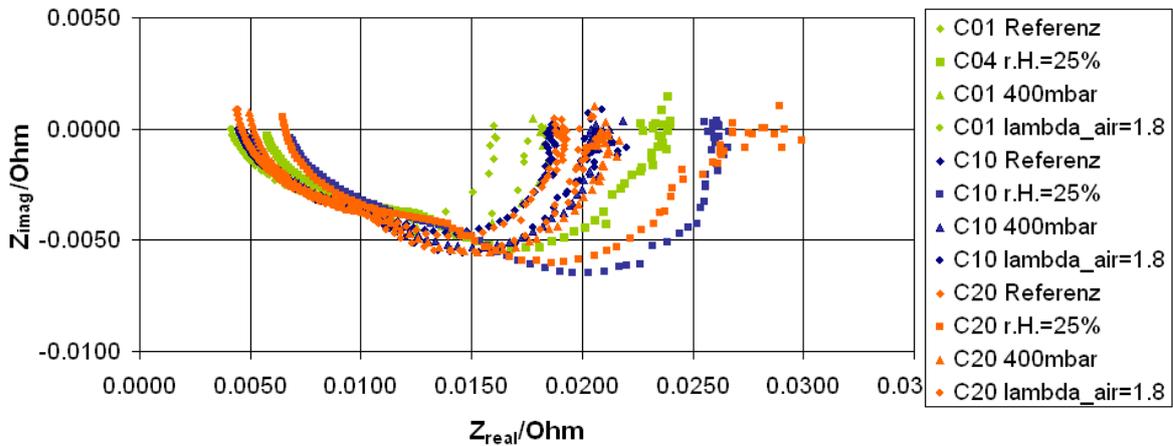


Abbildung 4.13: Nyquistdiagramm der kritischen Betriebszustände Stöchiometrie, Austrocknung und Druckabfall in Abhängigkeit vom Alter. C01 bis C20: Alterungszyklen

4.3.4 Messwerte für die Anwendung

Die Aufnahme eines Nyquistdiagramms ist zeitaufwändig und die graphische Interpretation schwierig. Für die Echtzeitdiagnose der kritischen Betriebszustände Unterversorgung mit Gasen, Austrocknung und Druckabfall müssen daher schnell verfügbare Daten ausgewertet werden. Zu diesem Zweck werden die folgenden Messwerte aus den vorhandenen Datensätzen, die in den vorigen Kapiteln vorgestellt wurden, extrahiert und in Abhängigkeit vom Stapel-Alter dargestellt:

R_m	Membranwiderstand
R_k	Kathodenwiderstand
$Z_{\text{real}5}$	Realteil der Impedanz bei $f = 5$ Hz
$Z_{\text{imag}5}$	Imaginärteil der Impedanz bei $f = 5$ Hz
$f_{0.01}$	Frequenz bei $Z_{\text{real}} = 0,01 \Omega$
V	Stapelspannung, normiert
σ	Streuung der Werte von Z_{imag} bei $f < 0,4$ Hz

Bis zu einem Alter von 25 Zyklen steigt R_m bei den kritischen Betriebszuständen Druckabfall und H_2 -Unterversorgung linear an, siehe Abbildung 4.14, \blacktriangle , \circ . Beim kritischen Betriebszustand Austrocknung (Abb. 4.14, \blacksquare) ist der Membranwiderstand im Vergleich zu den Referenzwerten am stärksten erhöht.

Abbildung 4.15 zeigt, dass sich Austrocknung (\blacksquare) bei niedrigem Zellenalter wieder am leichtesten diagnostizieren lässt, ab 20 Zyklen nimmt der Widerstand stark zu. Das ist auf die Messmethode zurückzuführen, wie in Kapitel 5.3 ausführlich diskutiert wird.

Bis zu einem Alter von 20 Zyklen lassen sich alle kritischen Betriebszustände unterscheiden, am besten Austrocknung, wie in Abbildung 4.16, \blacksquare am Realteil der Impedanz zu sehen ist. Danach nimmt auch hier der Widerstand stark zu.

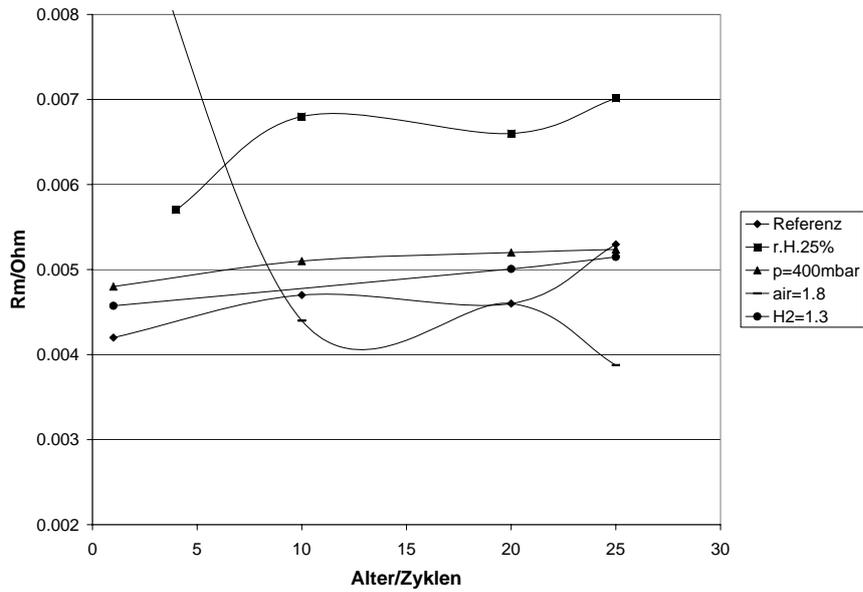


Abbildung 4.14: Membranwiderstand bei den kritischen Betriebszuständen Unterversorgung mit Gasen (air = 1.8; h2 = 1.3), Austrocknung (r.H. = 25 %) und Druckabfall (p = 400 mbar) in Abhängigkeit vom Alter des Stapels

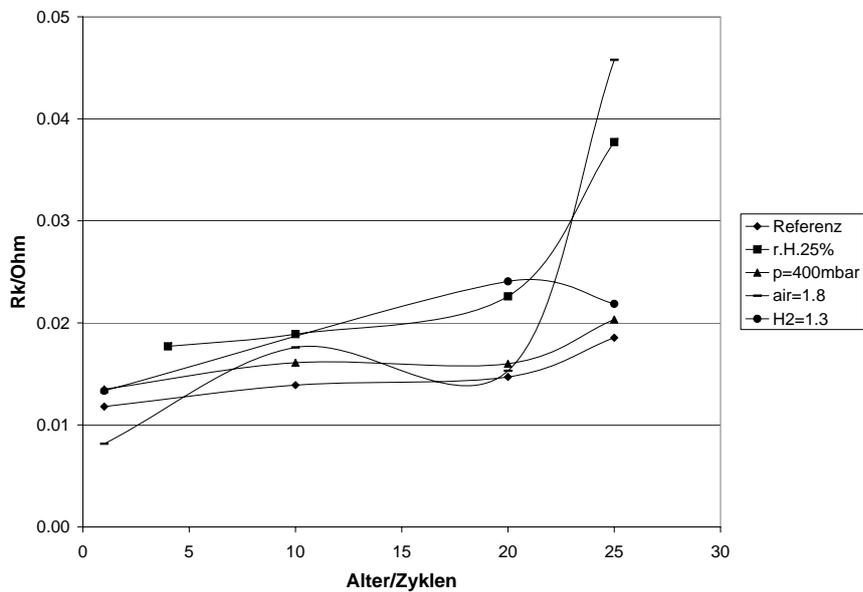


Abbildung 4.15: Kathodenwiderstand bei den kritischen Betriebszuständen Unterversorgung mit Gasen (air = 1.8; h2 = 1.3), Austrocknung (r.H. = 25 %) und Druckabfall (p = 400 mbar) in Abhängigkeit vom Alter des Stapels

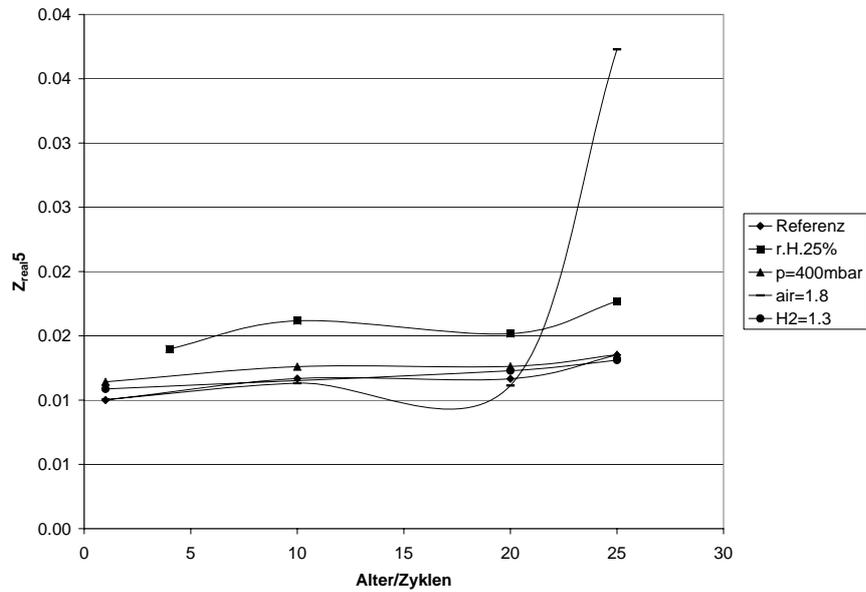


Abbildung 4.16: Realteil der Impedanz bei $f = 5$ Hz bei den kritischen Betriebszuständen Unterversorgung mit Gasen (air = 1.8; h2 = 1.3), Austrocknung (r.H. = 25 %) und Druckabfall ($p = 400$ mbar) in Abhängigkeit vom Alter des Stapels

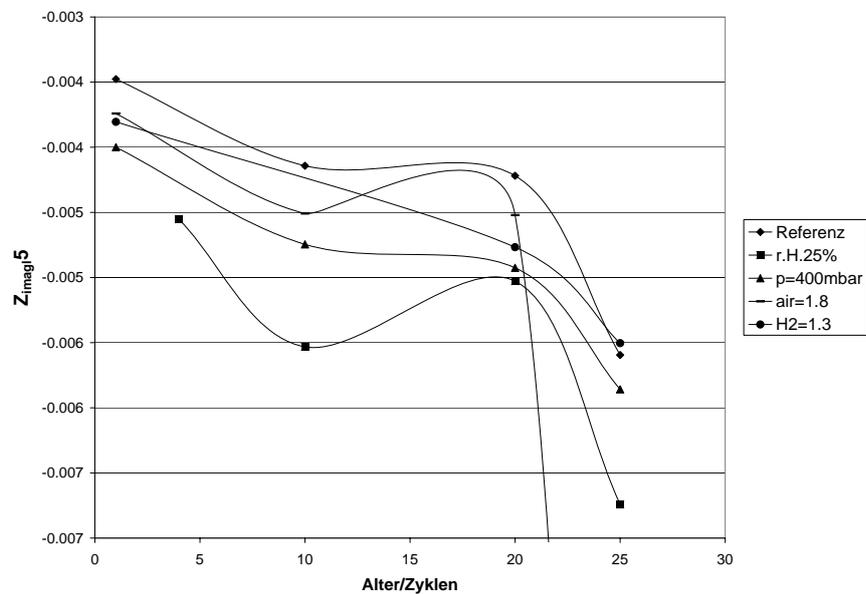


Abbildung 4.17: Imaginärteil der Impedanz bei $f = 5$ Hz bei den kritischen Betriebszuständen Unterversorgung mit Gasen (air = 1.8; h2 = 1.3), Austrocknung (r.H. = 25 %) und Druckabfall ($p = 400$ mbar) in Abhängigkeit vom Alter des Stapels

Der in Abbildung 4.17 gezeigte Messwert des Imaginärteils der Impedanz ist für sich alleine nicht dazu geeignet, einen bestimmten kritischer Betriebszustand vorherzusagen. Es ist jedoch unabhängig vom kritischen Betriebszustand ein deutlicher Anstieg des negativen Imaginärteils bei 5 Hz ab einem Alter von 20 Zyklen zu beobachten.

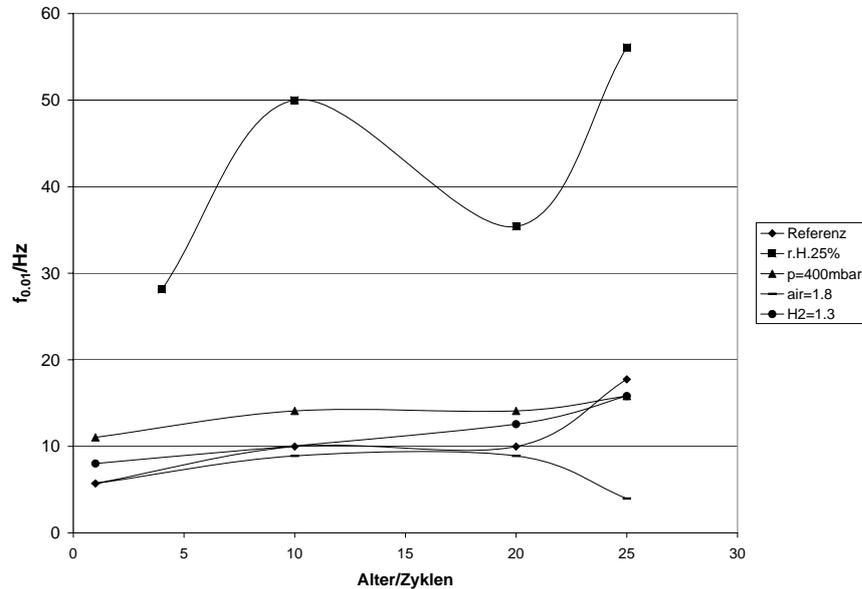


Abbildung 4.18: Frequenz bei $Z_{\text{real}} = 0,01 \Omega$ bei den kritischen Betriebszuständen Unterversorgung mit Gasen (air = 1.8; h₂ = 1.3), Austrocknung (r.H. = 25 %) und Druckabfall (p = 400 mbar) in Abhängigkeit vom Alter des Stapels

Eine weitere Möglichkeit zur Diagnose ergibt sich aus der Frequenz bei konstanter Impedanz $Z_{\text{real}} = 0,01 \Omega$. Für die Impedanzmessung muss die Frequenz ständig nachgeregelt werden. Infolge der Fluktuationen bei hohem Alter können kritische Betriebszustände ab Zyklus 20 nicht mehr unterschieden werden, wie aus Abbildung 4.18 hervorgeht.

Die Stapelspannung in Abbildung 4.19 zeigt, dass die Zelle umso empfindlicher gegenüber kritischen Betriebszuständen wird, je älter sie ist. Der größte Spannungsabfall ist bei Austrocknung (Abb. 4.19, ■) zu beobachten. Bei einem Alter von über 20 Zyklen wirkt sich der kritische Betriebszustand Luft-Unterversorgung (Abb. 4.19, -) negativer aus als die kritischen Betriebszustände H₂-Unterversorgung (○) und Druckabfall (▲). Bis dahin ist die Stapelspannung bei reduziertem λ_{air} (Abb. 4.19, -) sogar höher als unter Referenzbedingungen.

Die Streuung σ in Abbildung 4.20 berechnet sich aus der Standardabweichung der $n = 19$ Messwerte von Z_{imag} bei Frequenzen von 0,05 bis 0,4 Hz nach Gleichung (4.3) berechnet.

$$\sigma = \sqrt{\frac{n \sum Z_{\text{imag}}^2 - (\sum Z_{\text{imag}})^2}{n^2}} \quad (4.3)$$

Die Berechnung wurde durchgeführt, um die auftretenden Impedanz-Fluktuationen zu quantifizieren. Diese Methode ist in der Praxis auf Grund des Zeitaufwands ungeeignet.

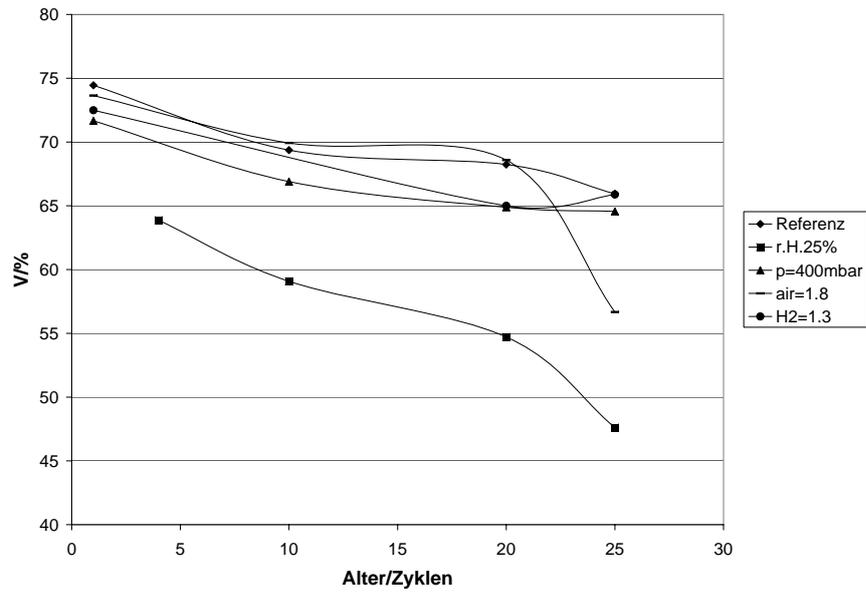


Abbildung 4.19: Stapelspannung, normiert, bei den kritischen Betriebszuständen Unterversorgung mit Gasen (air = 1.8; h2 = 1.3), Austrocknung (r.H. = 25 %) und Druckabfall (p = 400 mbar) in Abhängigkeit vom Alter des Stapels

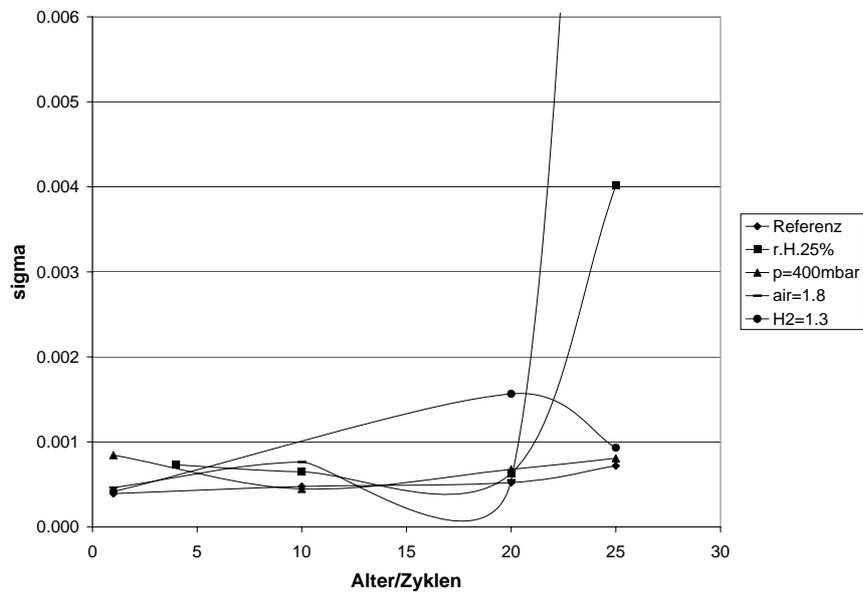


Abbildung 4.20: Streuung der Werte von Z_{imag} bei $f < 0,4$ Hz bei den kritischen Betriebszuständen Unterversorgung mit Gasen (air = 1.8; h2 = 1.3), Austrocknung (r.H. = 25 %) und Druckabfall (p = 400 mbar) in Abhängigkeit vom Alter des Stapels

Aus den Werten von σ in Abbildung 4.20 lassen sich keine direkten Rückschlüsse auf den aufgetretenen kritischen Betriebszustand ziehen.

Aussagekräftige Ergebnisse erhält man durch geeignete Kombination der einzelnen Messwerte. In Abbildung 4.21 werden $Z_{\text{imag}5}$ und V als Diagramm für kritische Betriebszustände aus Zyklus 1 und 4 im Verhältnis zueinander dargestellt.

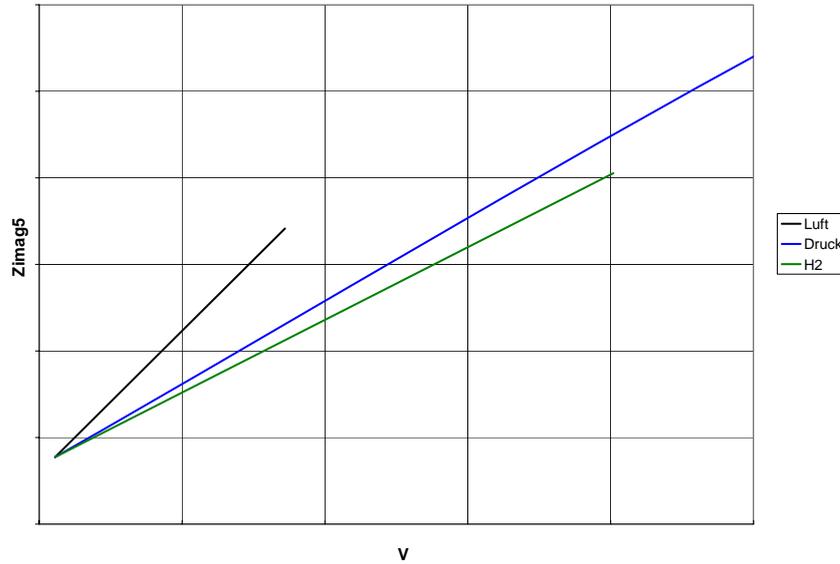


Abbildung 4.21: Grafische Darstellung von $Z_{\text{imag}5}$ (Imaginärteil der Impedanz bei $f = 5$ Hz) zu V bei den kritischen Betriebszuständen Unterversorgung mit Luft (schwarz) und H_2 (grün) und Druckabfall (blau)

Die Winkel der Funktionen zueinander ist in Abbildung 4.21 je nach kritischem Betriebszustand unterschiedlich und ermöglicht eine graphische Unterscheidung. Zur Verifizierung des Ergebnisses wurden kritische Betriebszustände nach Durchführung der schnellen Alterungsprozedur, bei einer von den Standardbedingungen abweichenden Stapelleistung, herbeigeführt, siehe Abbildung 4.22. Auch in diesem Fall ist die Funktion aussagekräftig.

Aus diesen und anderen Beziehungen wurden mathematische Formeln entwickelt, die in die Software der AVL-THDATM-Methode einfließen.

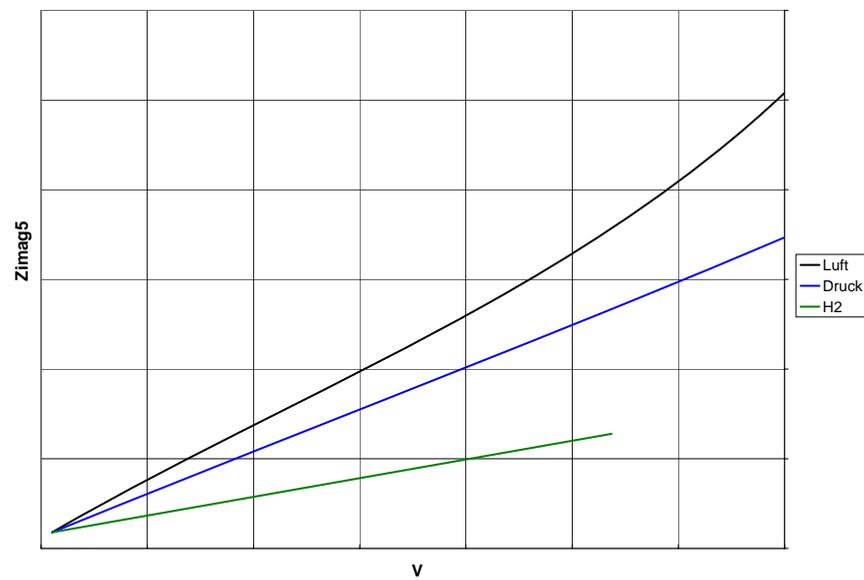


Abbildung 4.22: Grafische Darstellung von $Z_{\text{imag}5}$ (Imaginärteil der Impedanz bei $f = 5$ Hz) zu V nach schneller Alterungsprozedur und bei 25 % der Maximalleistung bei den kritischen Betriebszuständen Unterversorgung mit Luft (schwarz) und H_2 (grün) und Druckabfall (blau)

4.4 Ergebnisse der THDA

Mit zunehmendem Alter des Messobjekts werden die Ergebnisse, die aus konventioneller EIS gewonnen werden, immer unbrauchbarer. Zur Untersuchung wurde uns daher von einem unserer Projektpartner ein THDA-Gerät und die dazugehörige Analyse-Software zu Verfügung gestellt. Die verwendeten Messgeräte und Programme werden in Kapitel 7.2 genauer beschrieben.

Mittels Total Harmonic Distortion Analysis (THDA) wurden Messungen bei eingeschwungenen kritischen Betriebszuständen vorgenommen, sowie eine Messung während des Herbeiführens von kritischen Betriebszuständen zur Evaluierung der Früherkennungsfähigkeit des Analyseverfahrens durchgeführt. Dabei werden harmonische Verzerrungen mit der in Kapitel 3.5 beschriebenen Methode ausgewertet. Die Ergebnisse werden von der Analysesoftware, die in Kapitel 7.2.3 beschrieben wird, mit dem internen Algorithmus in drei *THDA-Indizes* umgerechnet.

4.4.1 Messungen im eingeschwungenen Zustand

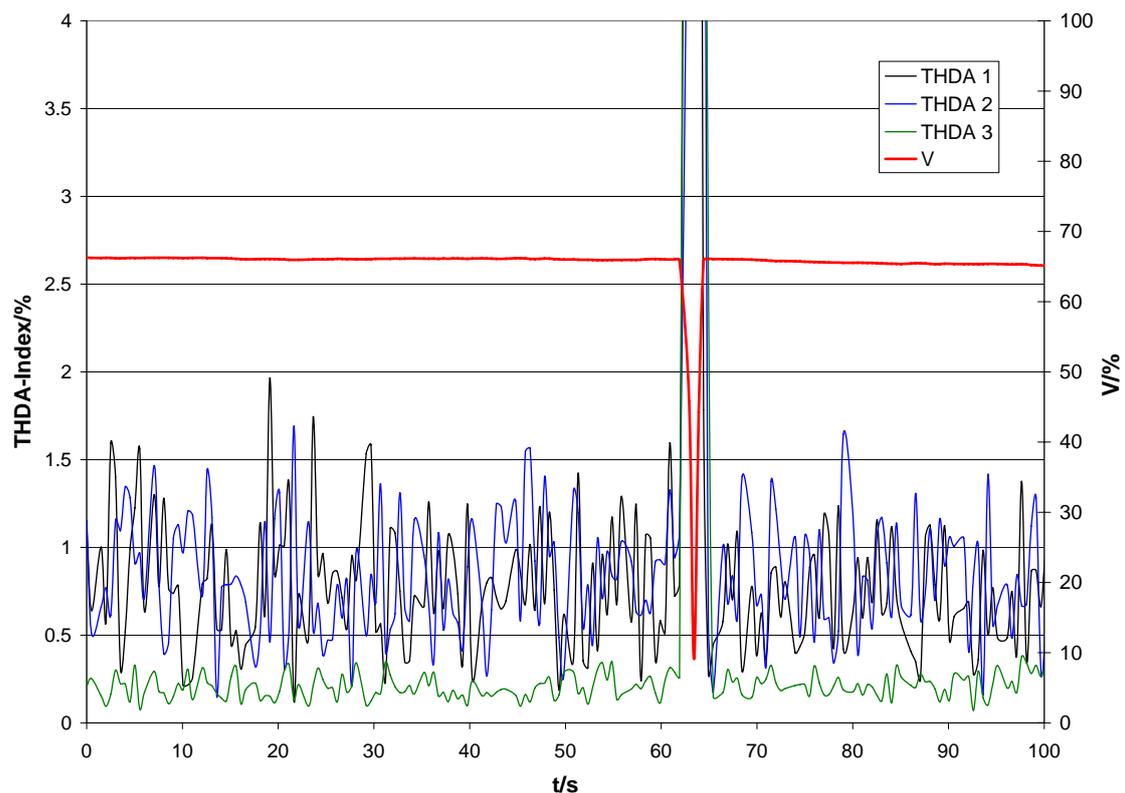


Abbildung 4.23: THDA unter Referenzbedingungen. THDA 1 bis 3: THDA-Indizes, V: normierte Stapelspannung

Zuerst wurde eine Messung im eingeschwungenen Referenzzustand durchgeführt. In Abbildung 4.23 ist zu erkennen, dass die Indizes 1 und 2 unter Referenzbedingungen ähnlich große Amplituden und Mittelwerte aufweisen, beide sind deutlich größer als Index

3. Durch Vergleich mit diesen Messwerten werden auftretende kritische Betriebszustände identifiziert. Die Ausschläge zwischen Sekunde 60 und 70 sind auf einen kurzfristigen Ausfall der Gasversorgung zurückzuführen, der nicht beabsichtigt war.

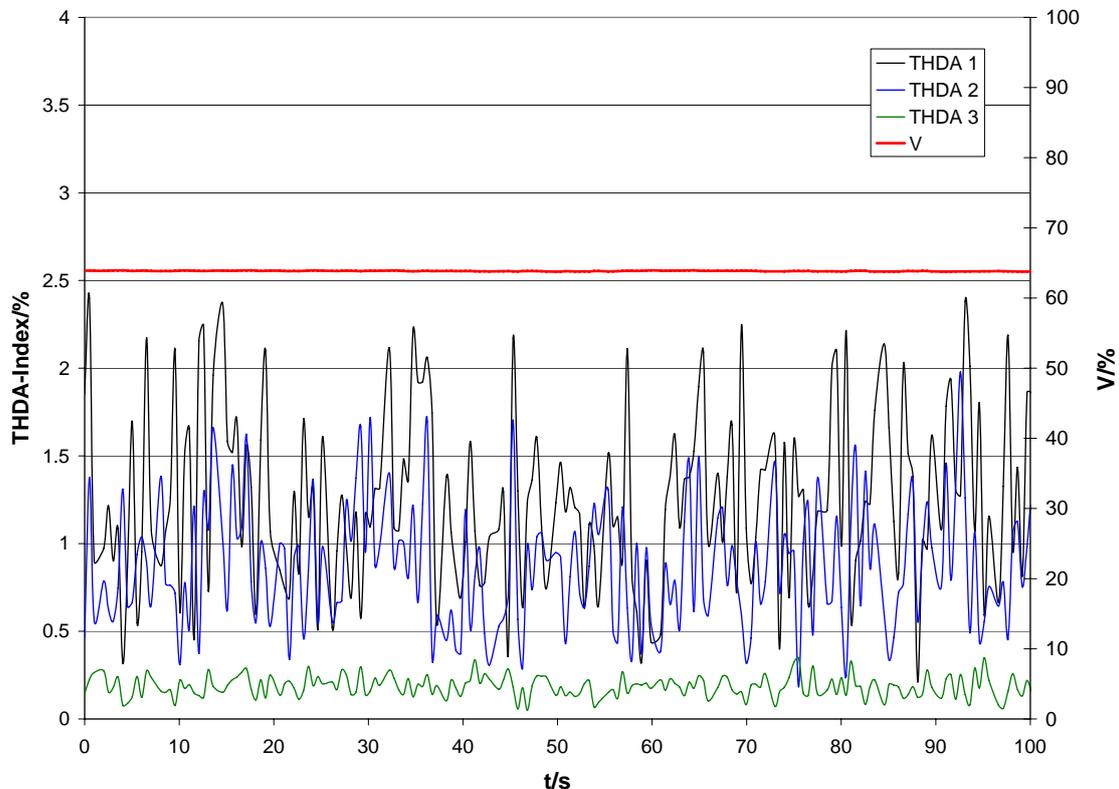


Abbildung 4.24: THDA bei Druckabfall auf 400mbar. THDA 1 bis 3: THDA-Indizes, V: normierte Stapelspannung

In Abbildung 4.24 ist das Ergebnis der Messung im eingeschwungenen Zustand nach Herbeiführen des kritischen Betriebszustands Druckabfall dargestellt. Bei Druckabfall von 500 mbar auf 400 mbar steigen Amplitude und Mittelwert von Indizes 1 und 2 gegenüber den Referenzwerten (Abb. 4.23) stark an, wobei der Mittelwert von Index 1 über dem von Index 2 liegt. Index 3 ändert sich nicht signifikant.

In Abbildung 4.25 ist das Ergebnis der Messung im eingeschwungenen Zustand nach Herbeiführen des kritischen Betriebszustands Luftunterversorgung dargestellt. Index 3 steigt bei Luftunterversorgung im Vergleich zu den in Abbildung 4.23 dargestellten Ergebnissen bei Referenzbedingungen stark an, Index 2 fällt und Index 1 bleibt nahezu unverändert.

In Abbildung 4.26 ist das Ergebnis der Messung im eingeschwungenen Zustand nach Herbeiführen des kritischen Betriebszustands Wasserstoff-Unterversorgung dargestellt. Die Amplituden der Indizes 1 und 2 steigen im Vergleich zu den in Abbildung 4.23 dargestellten Ergebnissen bei Referenzbedingungen an. Im Vergleich zum Druckabfall (Abb. 4.24) liegt der Mittelwert von Index 2 in Abbildung 4.26 höher als der von Index 1. Die höheren Werte bis ca. Sekunde 35 sind auf fehlerhafte Kalibrierung des Messsystems zurückzuführen, die nicht beabsichtigt war.

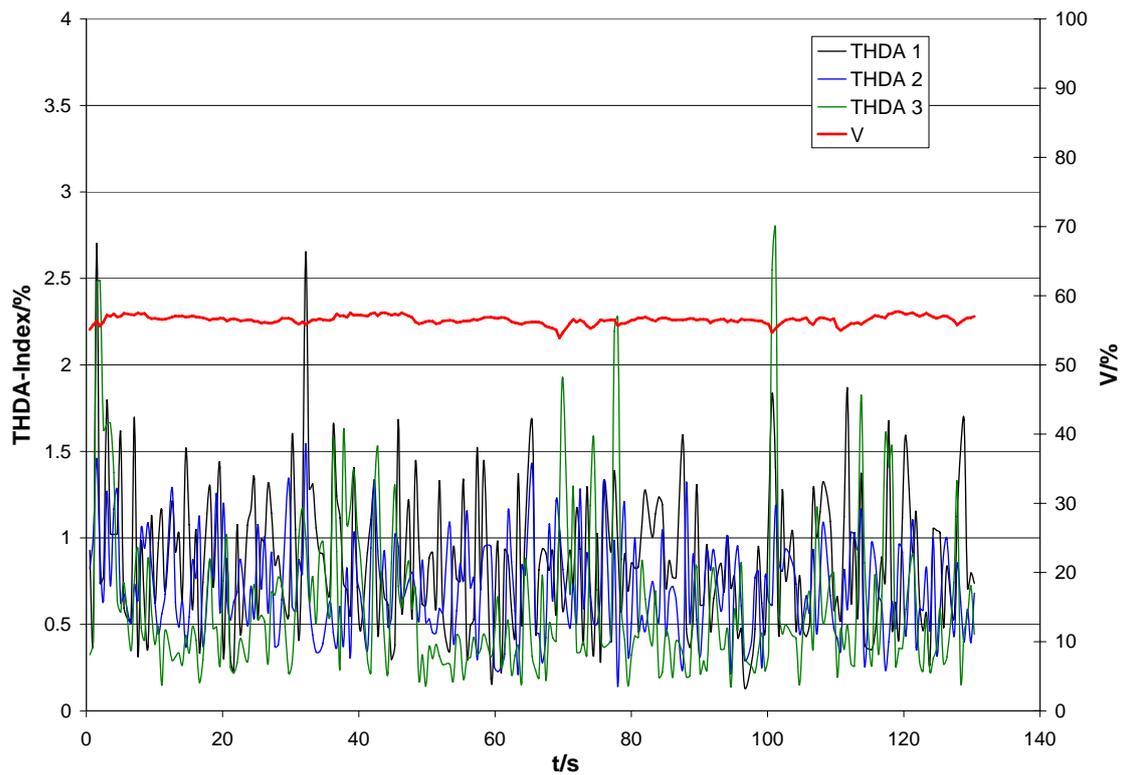


Abbildung 4.25: THDA bei Luftunterversorgung. THDA 1 bis 3: THDA-Indizes, V: normierte Stapelspannung

Bei Austrocknung (Abb. 4.27) fallen zusammen mit der Stapelspannung auch die Amplituden und Mittelwerte der Indizes 1 und 2 im Vergleich zu den in Abbildung 4.23 dargestellten Ergebnissen bei Referenzbedingungen. Index 3 bleibt unverändert. In Abbildung 4.27 ist zum Vergleich die Spannungskurve bei Referenzbedingungen aus Abbildung 4.23 eingefügt und als „Vref“ gekennzeichnet.

Mit der AVL-THDATM-Methode lassen sich die kritischen Betriebszustände Gasunterversorgung, Druckabfall und Austrocknung auch bei fortgeschrittener Schädigung des Brennstoffzellenstapels eindeutig identifizieren.

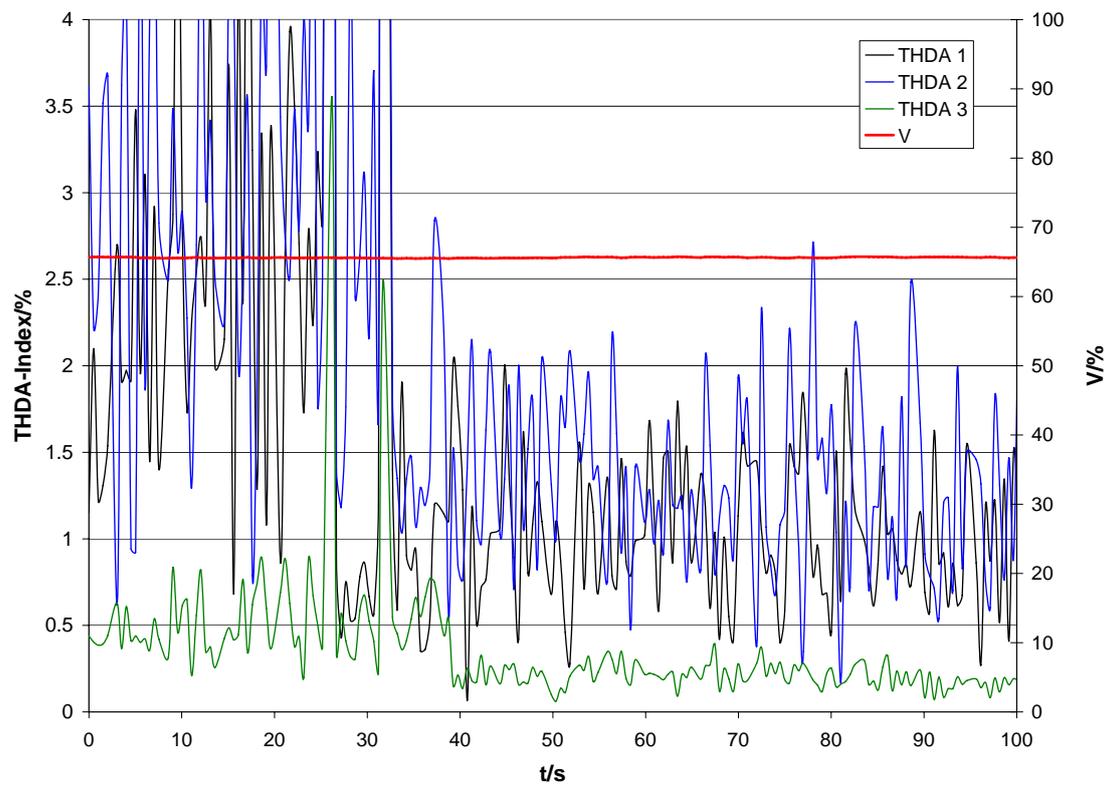


Abbildung 4.26: THDA bei Wasserstoff-Unterversorgung. THDA 1 bis 3: THDA-Indizes, V: normierte Stapelspannung

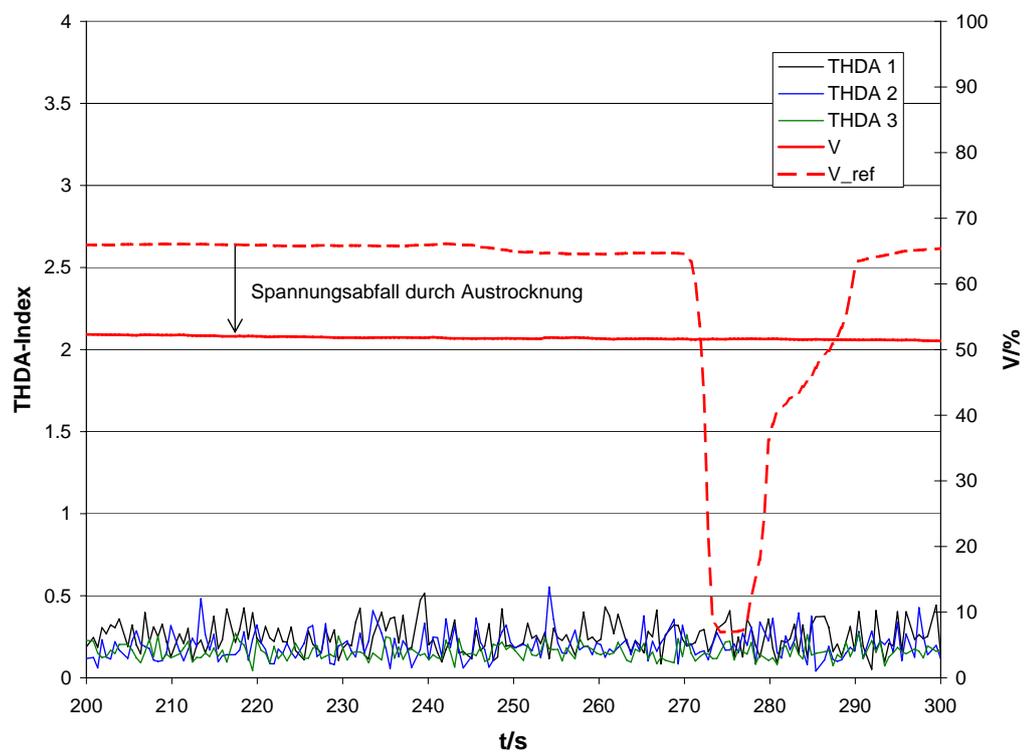


Abbildung 4.27: THDA bei Austrocknung. THDA 1 bis 3: THDA-Indizes, V: normierte Stapelspannung, V_{ref}: normierte Stapelspannung unter Referenzbedingungen (vgl. Abb. 4.23)

4.4.2 Messung im nichteingeschwungenen Zustand

Je früher ein kritischer Betriebszustand erkannt wird, desto früher können Gegenmaßnahmen ergriffen werden. Idealerweise wird dadurch verhindert, dass die Stapelspannung einbricht und es dadurch zu einem Leistungseinbruch kommt.

Der vorhandene Brennstoffzellenstapel wird unter Referenzbedingungen betrieben und die in Kapitel 4.4.1 untersuchten kritischen Betriebszustände während ihrer Herbeiführung und Behebung im laufenden Betrieb untersucht.

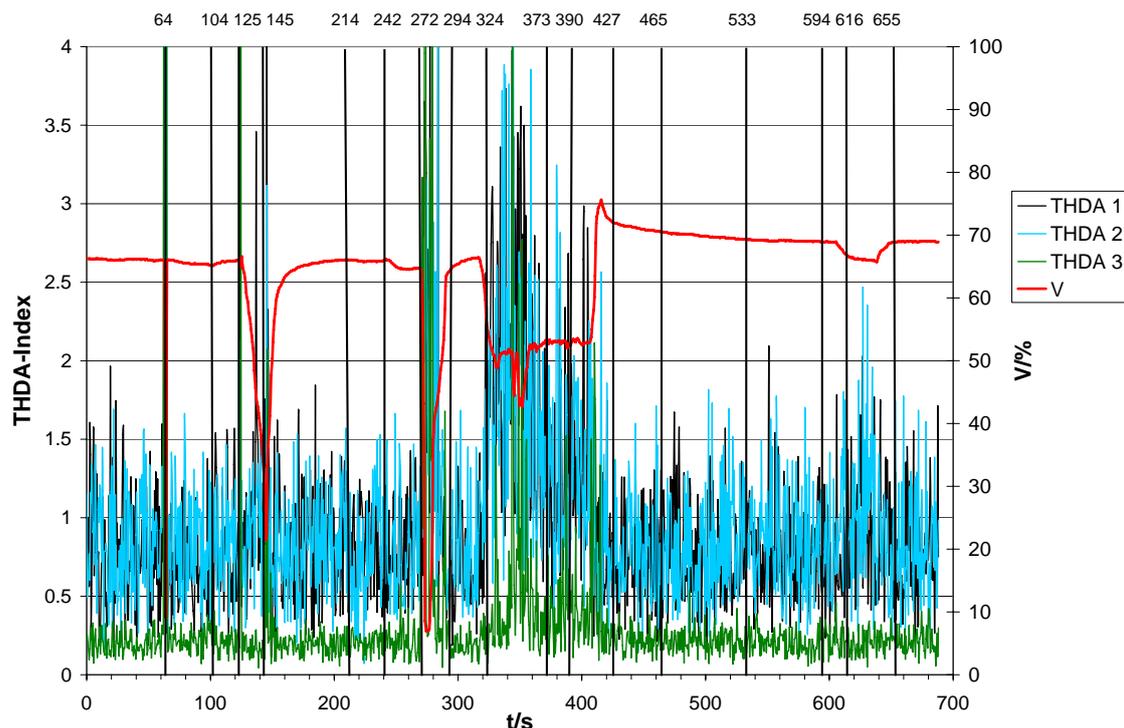


Abbildung 4.28: THDA bei kritischen Betriebszuständen. THDA 1 bis 3: THDA-Indizes, V: normierte Stapelspannung, vertikale Linien: Ereignisse (siehe Text)

Abbildung 4.28 zeigt den zeitlichen Verlauf der normierten Stapelspannung und der THDA-Indizes. Die durch vertikale Linien gekennzeichneten Ereignisse während des Versuchs sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Bei Eintritt der einzelnen kritischen Betriebszustände werden folgende Beobachtungen gemacht:

- Austrocknung der Anode: Dieser kritische Betriebszustand wird eingeleitet, indem der Wasserstoff am Befeuchter vorbeigeleitet wird (Abb. 4.28, $t = 64$ s). Für die Dauer der Messung sind keine Veränderungen der Indizes feststellbar.
- Austrocknung der Kathode: Wie auf der Anodenseite wird auch hier der Befeuchter kurzgeschlossen. Die Zellenspannung bricht sofort ein und der THDA-Index 1 schlägt aus (Abb. 4.28, $t = 125$ s).

Tabelle 4.1: Ereignisse während des in Abbildung 4.28 dargestellten Versuchs

t/s	Ereignis
0	Beginn des Versuchs unter Referenzbedingungen
64	Austrocknung der Anode
104	Referenzbedingungen wiederhergestellt
125	Austrocknung der Kathode
145	Referenzbedingungen wiederhergestellt
214	Abfall von λ_{H_2}
242	Beginn Dazumischung von Stickstoff
272	Ende Dazumischung von Stickstoff
294	Referenzwert von λ_{H_2} wiederhergestellt
324	Abfall von λ_{Luft}
373	Beginn der Durchführung eines Druckausgleichs auf Referenzwert
390	Ausfall einer einzelnen Zelle des Stapels
427	Referenzwerte von λ_{Luft} und Druck wiederhergestellt
465	Alle Zellen des Stapels wieder in Betrieb
533	Druckabfall an der Anodenseite
594	Referenzbedingungen wiederhergestellt
616	Druckabfall an der Kathodenseite
655	Referenzbedingungen wiederhergestellt

- Wasserstoff-Unterversorgung: Die Wasserstoff-Durchflussmenge wird reduziert (Abb. 4.28, $t = 214$ s), zugleich wird Stickstoff dazugemischt ($t = 242$ s), um die Gesamtdurchflussrate konstant zu halten. Während der Messzeit verändern sich Stapelspannung und Indizes nicht. Es wird schließlich die N_2 -Beimischung gestoppt ($t = 272$ s). Dadurch kommt es zu einem kurzzeitigen Spannungsabfall bedingt durch Verzögerungen in der Durchflussregelung. Nach deren Stabilisierung steigt die Stapelspannung wieder auf ihr Referenzniveau ($t = 294$ s).
- Luft-Unterversorgung: Mit Abfall der Stapelspannung (Abb. 4.28, $t = 324$ s) schlagen die Indizes 1, 2 und 3 aus, die Amplituden sinken aber mit der Zeit wieder. Nach Wiederherstellung des Referenzzustands ($t = 427$ s) kommt es zu einem Überschwingen der Durchflussregelung, was zu einem kurzzeitigen Spannungsanstieg führt.
- Druckabfall auf der Anodenseite: Für die Dauer der Messung (Abb. 4.28, $t = 533$ bis 594 s) sind keine Auswirkungen auf die Stapelspannung zu beobachten, auch die Indizes verhalten sich unauffällig.
- Druckabfall auf der Kathodenseite: Die Stapelspannung sinkt langsam (Abb. 4.28, $t = 616$ s), nach wenigen Sekunden wird der kritische Betriebszustand auch von Index 2 angezeigt ($t = 630$ s). Sobald eine wirksame Gegenmaßnahme ergriffen wird ($t = 640$ s), steigt die Stapelspannung wieder langsam an und die Indizes bewegen sich in ihren Referenzzustand zurück.

Die Messung im nichteingeschwungenen Zustand zeigt, dass mit der AVL-THDATM-Methode kritische Betriebszustände sehr frühzeitig diagnostiziert werden können. An-

hand der Indizes ist eindeutig erkennbar, ob auf Anoden- oder Kathodenseite eingegriffen werden muss. Es kann jedoch kein einziger kritischer Betriebszustand vor Abfall der Stapelspannung erkannt werden. Auch mit THDA kann der Leistungseinbruch des Brennstoffzellensystems im kritischen Betriebszustand nicht rechtzeitig verhindert werden.

Kapitel 5

Diskussion

Aus den in Kapitel 4 vorgestellten Messungen geht hervor, dass die Echtzeitdiagnose des Betriebszustands von PEM-Brennstoffzellenstapeln mittels EIS möglich ist. In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse diskutiert und mit der Literatur verglichen.

5.1 Charakterisierung im Neuzustand

Aus einer U-I-Kennlinie lassen sich die irreversiblen Spannungsverluste einer Brennstoffzelle ablesen, vgl. Kapitel 2.1.4:

1. Aktivierungsverluste durch die elektrochemische Reaktion
2. Ohmsche Verluste durch die Ionen- und Elektronenleitung
3. Konzentrationsverluste durch den Massentransport

Wie Abbildung 4.1 zeigt, ist der Verlauf der ohmschen und der Massentransportregion näherungsweise linear. Eine Unterscheidung dieser beiden Regionen ist mit graphischen Methoden nicht möglich. Wir können aber die Aktivierungsverluste mit einem einfachen Verfahren abschätzen [1]: In logarithmischer Darstellung (Abb. 5.1) ist die U-I-Kennlinie im Bereich der Aktivierungsregion linear.

Durch Einsetzen eines linearen Fits lassen sich die Aktivierungsverluste über den gesamten Leistungsbereich der Brennstoffzelle abschätzen. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Stromstärke die ohmschen Verluste und die Verluste durch Massentransport zunehmen und größer werden als die Aktivierungsverluste.

5.2 Alterungsvorgänge

5.2.1 U-I-Kennlinien unter Referenzbedingungen

Mit fortschreitender Schädigung des Brennstoffzellenstapels werden die U-I-Kennlinien zunehmend nichtlinear, siehe Abbildung 4.4. Dies ermöglicht uns, die drei beschrie-

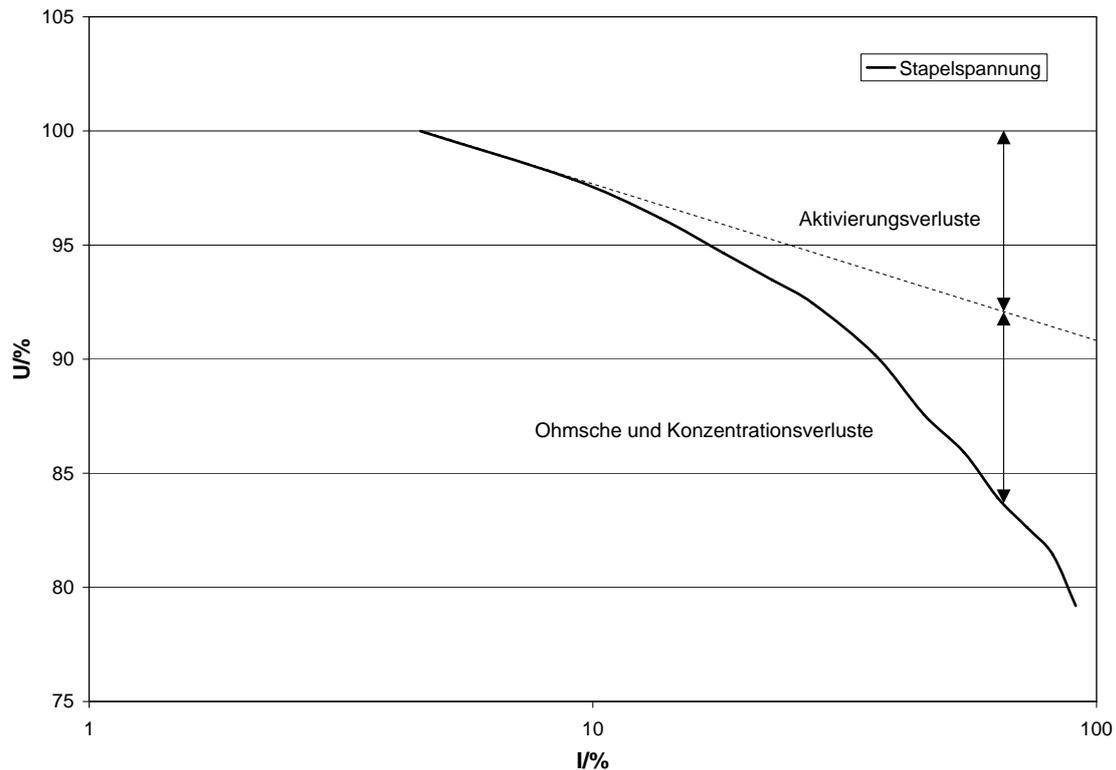


Abbildung 5.1: U-I-Kennlinie normiert. Strom in logarithmischer Auftragung zur Abschätzung der Aktivierungsverluste

benen Verlustregionen anhand der Kurvenform [1] gegeneinander abzugrenzen und zu analysieren.

Abbildung 5.2 zeigt ausgewählte U-I-Kennlinien des untersuchten Brennstoffzellenstapels. Die erkennbaren Verlustregionen sind eingezeichnet. Während die Aktivierungsverluste mit dem Alter kaum zunehmen, wird ein deutlicher Anstieg der Massentransport-Verluste beobachtet.

Aus den vorliegenden Untersuchungen leitet sich die Empfehlung ab, den Stapel bei höchstens 60 % der Maximalleistung zu betreiben.

5.2.2 Impedanzspektren unter Referenzbedingungen

Aus den Nyquistdiagrammen in Abbildung 5.3 lassen sich mit fortschreitender Alterung folgende Effekte ablesen:

- Zunahme des Membranwiderstands, eingezeichnet als „ ΔR_M “
- Zunahme des Kathodenwiderstands, eingezeichnet als „ ΔR_K “
- Zunahme der kapazitiven Impedanzanteile, eingezeichnet als „ ΔZ_{imag} “

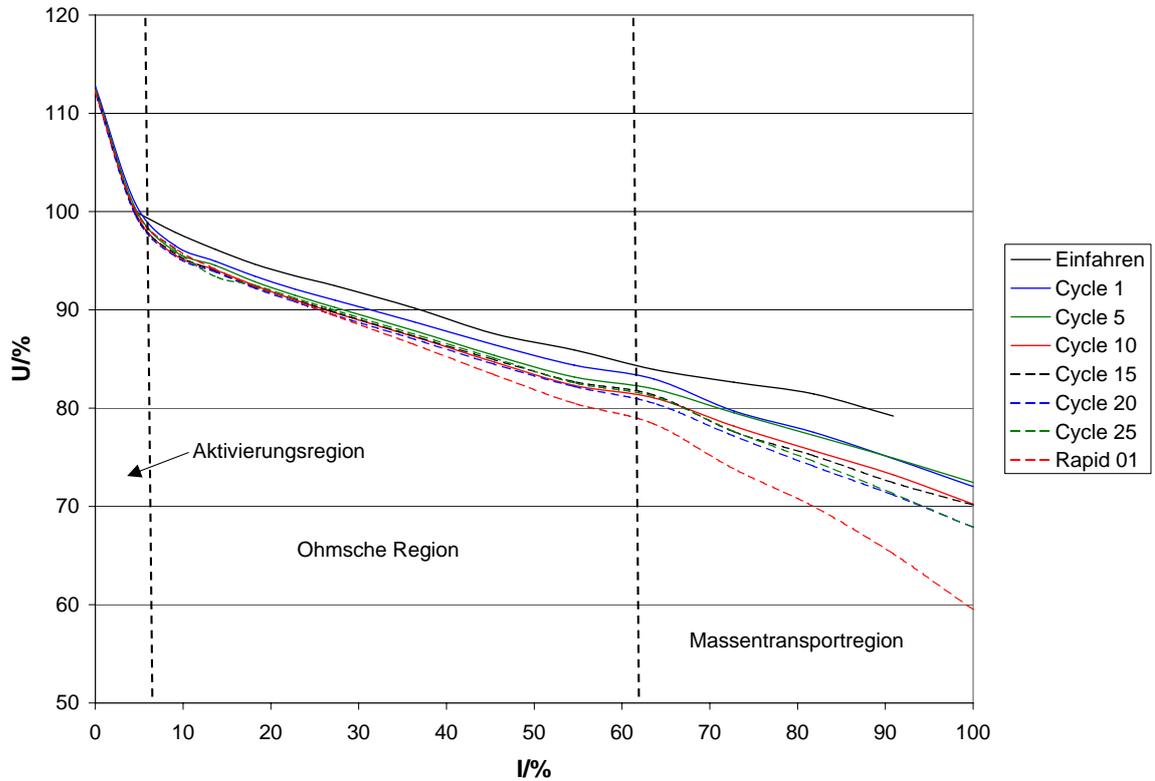


Abbildung 5.2: U-I-Kennlinie: Verlustregionen bei der Alterung, vgl. Abb. 4.4. Cycle 1 bis 25: Alterungszyklen, Rapid 01: schnelle Alterungsprozedur

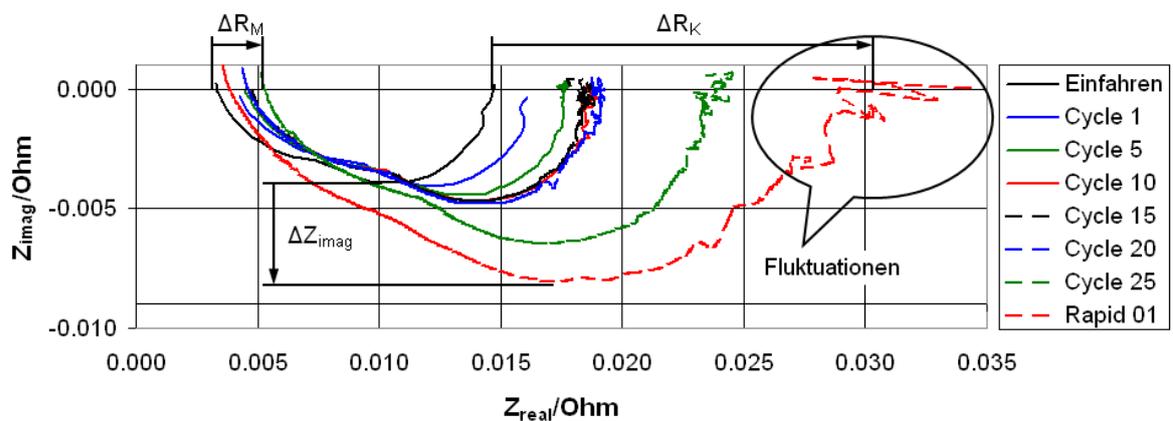


Abbildung 5.3: Nyquist-Diagramm der Alterung unter Referenzbedingungen, vgl. Abb. 4.5. Cycle 1 bis 25: Alterungszyklen, Rapid 01: schnelle Alterungsprozedur

- Auftreten von Fluktuationen bei niedrigen Frequenzen, gekennzeichnet durch die Blase

Die Fluktuationen bei niedrigen Frequenzen werden durch das Auftreten von Gasblasen [9] und durch die verwendete Messmethode [13] verursacht.

Mit zunehmender Schädigung der Membran-Elektroden-Einheit treten auf der Anoden- und Kathodenseite vermehrt Gasblasen auf. Diese können mit Hilfe der EIS-Untersuchungen anhand der Verzerrung des aufgebrachten Signals erkannt werden (Abb. 5.3). Allerdings berechnen die in Kapitel 7.2 beschriebenen und von uns verwendeten Geräte der Firma ZAHNER MESSSYSTEME bei verzerrten Signalen fehlerhafte Impedanzwerte. Dies ist ein Nachteil, da der Kathodenwiderstand in diesen Frequenzbereich fällt und nicht mehr korrekt gemessen werden kann. Die in Kapitel 3.4 vorgestellte Methode von [9] hat diesen Nachteil nicht.

5.2.3 Schnelle Alterungsprozedur

Wie in Abbildung 4.7 zu sehen ist, hat die Durchführung der schnellen Alterungsprozedur zu einer massiven Reduktion der Leistung des Brennstoffzellenstapels geführt. Der Leistungsverlust kann darauf zurückgeführt werden, dass sich die einzelnen Schichten der Membran-Elektroden-Einheit voneinander trennen [14]. Es kommt zu einer Verminderung der aktiven Katalysatorfläche [15], weiters treten *Pinholes* auf [14], die zu einem Kurzschluss zwischen Anode und Kathode führen. Wasserstoff und Sauerstoff vermischen sich direkt und sind für die Stromerzeugung verloren.

5.3 Kritische Betriebszustände

Die Ergebnisse aus der Untersuchung von kritischen Betriebszuständen werden mit bereits publizierten Daten verglichen und interpretiert. Es können auf Grund technischer Einschränkungen nicht alle Ergebnisse nachvollzogen werden.

5.3.1 Stöchiometrie

Die Änderung der Luftstöchiometrie beeinflusst das Impedanzspektrum vor allem im niederfrequenten Bereich [11]. Es ändert sich sowohl Imaginär-, als auch Realteil der Impedanz. Die Auswirkungen sind bei geänderter Wasserstoff-Stöchiometrie viel geringer.

Aufbauend auf dieser Erkenntnis wird in [11] ein Verfahren vorgestellt, mit dem die Luftstöchiometrie aus dem Messwert bei einer einzelnen Frequenz berechnet werden kann. Da auf Grund der Unzulänglichkeiten unserer Messgeräte die Daten bei Frequenzen < 1 Hz nicht verwertbar sind (vgl. Abb. 4.9, 5.3), werden höhere Frequenzen untersucht, siehe Kapitel 4.3.4. Abgesehen davon ist bei niedrigen Frequenzen die Messzeit höher, was in einem Echtzeit-Diagnose-Verfahren ein Nachteil ist.

5.3.2 Austrocknung

Die Effekte der Austrocknung auf das Impedanzspektrum werden bereits ausführlich in [6] untersucht. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit denen aus Kapitel 4.3: Der Niederfrequenz-Bogen des Impedanzspektrums vergrößert sich mit zunehmender Austrocknung (vgl. Abb. 4.10). Zusätzlich wird in [6] die Austrocknung auf Anoden- und Kathoden-Seite unabhängig voneinander untersucht. Dabei tritt auf der Anoden-Seite ein stark nichtlineares Verhalten von Zellenspannung und Niederfrequenzbogen auf.

Wie beim kritischen Betriebszustand Stöchiometrie (vgl. Kapitel 5.3.1) sind auch zur Detektion der Austrocknung niedrige Frequenzen am besten geeignet, mit allen damit verbundenen Nachteilen.

5.3.3 Gasdruck

Auch für unterschiedliche Gasdrücke liegen Erkenntnisse aus [6] vor. Der Membranwiderstand ändert sich in Abhängigkeit vom Gasdruck wenig (vgl. Abb. 4.11).

Bei niedrigen Frequenzen tritt ein induktiver Zweig auf, der auf die Produktion von Peroxiden zurückzuführen ist. Dieser Zweig ist nur schwierig zu identifizieren, da das Messergebnis durch hohe Leitungsinduktivitäten verfälscht wird. Mit unserem Messsystem konnte dieses Ergebnis nicht verifiziert werden.

Durch das Ausbleiben der Fluktuationen bei niedrigen Frequenzen kann jedenfalls ein vermehrtes Auftreten von Gasblasen ausgeschlossen werden.

5.3.4 Messwerte für die Anwendung

Die Aufnahme von Nyquistdiagrammen zur Identifizierung von kritischen Betriebszuständen ist für eine Echtzeit-Diagnose zu zeitaufwändig. Es wird daher nach diskreten Messwerten gesucht, mit denen vergleichbare Aussagen getroffen werden können. Dabei müssen die Eigenschaften des Messobjekts und des Messsystems berücksichtigt werden. Die Wahl fiel aus folgenden Gründen auf die in Kapitel 4.3.4 gewählten Größen:

- Membranwiderstand (R_m): Dieser wird bei $f > 500$ Hz gemessen und ist daher schnell verfügbar. Es kommt bei mehreren kritischen Betriebszuständen zu einem Anstieg von R_m (vgl. Abb. 4.14).
- Kathodenwiderstand (R_k): Auch dieser Wert steigt bei einem kritischen Betriebszustand stark an (vgl. Abb. 4.15). Es müssen jedoch lange Messzeiten und Störungen durch Oberwellen in Kauf genommen werden, was hohe Anforderungen an das Messsystem stellt.
- Realteil der Impedanz bei $f = 5$ Hz ($Z_{\text{real}5}$): Auf der Suche nach einer Alternative zur Messung von R_k wurde die Impedanz bei 5 Hz gefunden (vgl. Abb. 4.16). Es sind schnellere Messzeiten möglich und es treten weniger Fluktuationen auf.
- Imaginärteil der Impedanz bei $f = 5$ Hz ($Z_{\text{imag}5}$): Zusätzlich zum Realteil wurde der Imaginärteil der Impedanz bei $f = 5$ Hz untersucht (vgl. Abb. 4.17). Damit sind Rückschlüsse auf den Anstieg der kapazitiven Impedanz möglich.
- Frequenz bei $Z_{\text{real}} = 0,01 \Omega$ ($f_{0,01}$): Es wurde ein Messwert gesucht, bei dem weniger starke Verzerrungen auftreten, als dies bei der Impedanzmessung bei $f = 5$ Hz erreicht werden konnte. Wie in Abbildung 4.18 zu sehen ist, bleiben die Messwerte in Abhängigkeit von Zellenalter länger stabil, als die in Abbildung 4.17).
- Stapelspannung, normiert (V) (Abb. 4.19): Sobald es zu einem Leistungseinbruch im Brennstoffzellensystem kommt, fällt auch die Stapelspannung ab. Es ist daher eine kontinuierliche Überwachung der am leichtesten zu messenden elektrischen Größe notwendig. Bei der Spannungsmessung wird das System am wenigsten gestört, weil die Messinstrumente hohe Impedanzen aufweisen und keine Fremdsignale aufbringen.
- Streuung der Werte von Z_{imag} bei $f < 0,4$ Hz (σ) (Abb. 4.20): Bei niedrigen Frequenzen treten bei mehreren kritischen Betriebszuständen starke Fluktuationen der Messwerte auf. Die mathematisch einfachste Methode, diese zu identifizieren, ist die Berechnung von Mittelwert und Standardabweichung aus den vorhandenen Messwerten (vgl. Gl. 4.3). Es erfordert dies die kontinuierliche Überwachung der Frequenzen und die damit verbundene Aktualisierung des Werts von σ . Bei diesem Verfahren wirken sich die langen Messzeiten bei niedrigen Frequenzen besonders stark aus.

5.4 Diskussion der THDA

Was für konventionelle Messverfahren große Schwierigkeiten bedeutet, bildet die Grundlage für die Funktion der THDA: Das Auswerten von Verzerrungen. Die Eingangsstufe eines THDA-Geräts ist ausreichend selektiv, um zwischen Grundschiwingung und Oberwellen zu unterscheiden. Dadurch werden auch bei fortgeschrittener Zellschädigung und der damit verbundenen Bläschenbildung noch verwertbare Messergebnisse geliefert.

Die verwendeten Algorithmen erlauben eine zuverlässige Unterscheidung der auftretenden kritischen Betriebszustände, auch bei einem Grad der Zellschädigung, bei der andere Methoden bereits versagen. Die Messzeiten sind kurz, und die Analyse so schnell, dass Echtzeitdiagnose möglich ist.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Brennstoffzellentechnologie ist eine mögliche Alternative zu konventionellen Antriebstechniken in der Automobilindustrie. Es gibt jedoch auf dem Weg zur Serienreife noch ungelöste technologische Probleme. Dazu gehört eine geeignete Diagnosetechnik während des Betriebs des Brennstoffzellensystems.

Das Ziel dieser Arbeit war es, auf Basis vorhandener Erkenntnisse eine Diagnose-Technik für einen Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen-Stapel zu entwickeln, die auf der Auswertung ausschließlich elektrischer Größen basiert. Im Betrieb auftretende kritische Betriebszustände sollen so früh erkannt werden, dass noch wirksame Gegenmaßnahmen getroffen werden können. Dabei sollen die mit der Zellalterung verbundenen Effekte berücksichtigt werden.

Der am Institut für Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik vorhandene Teststand wurde für die Untersuchung des Brennstoffzellenstapels adaptiert. Dieser wurde von einem Projektpartner zur Verfügung gestellt.

Durch Aufnahme von Spannungs-Strom-Kennlinien und Impedanz-Spektren wurde das Messobjekt über die Lebensdauer charakterisiert. Aus den Messdaten wurden Erkenntnisse über die Alterungsvorgänge und Methoden zu Früherkennung von kritischen Betriebszuständen gewonnen.

Die untersuchten kritischen Betriebszustände waren: Austrocknung, Unterversorgung mit Gasen, Druckabfall. Über die Lebensdauer wurden Impedanzspektren aufgenommen. Durch Vergleich der Daten konnten Rückschlüsse auf die Schädigungsvorgänge innerhalb des Brennstoffzellenstapels gezogen werden. Es wurden Analysemethoden für den praktischen Betrieb entwickelt, die aus schnell verfügbaren Messwerten mit einfachen Algorithmen verschiedene kritische Betriebszustände diagnostizieren können.

Die AVL-THDATM-Methode ist ein Echtzeit-Diagnoseverfahren, das die im Betrieb von Brennstoffzellensystemen auftretenden harmonischen Verzerrungen auswertet. Es wurden Messungen im laufenden Betrieb vorgenommen und dabei kritische Betriebszustände herbeigeführt. Diese konnten erkannt und ausgewertet werden. Die in der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse fließen in die Weiterentwicklung dieser Methode ein.

Zusammenfassend leitet sich aus der vorliegenden Arbeit die folgende Schlussfolgerung ab:

Die Echtzeitdiagnose des Betriebszustandes von Brennstoffzellensystemen ist durch die Messung und die Auswertung von elektrischen Größen möglich. Mit den Methoden der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) in Verbindung mit der Überwachung von Stapelspannung und -strom können für Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen-Stapels Verfahren zur Erkennung von kritischen Betriebszuständen entwickelt werden. Die Diagnose erfolgt schnell und zuverlässig, das Absinken der Stapelspannung und der damit verbundene Leistungsabfall kann mit den Verfahren jedoch nicht verhindert werden. Durch das rechtzeitige Eingreifen in den Prozess können aber Schädigung und Ausfall des Brennstoffzellensystems verhindert werden.

Die EIS hat folgende Vorteile gegenüber konventionellen Analysemethoden: sie ist schnell, effizient, platzsparend und kostengünstig in der Massenproduktion. An die Messgeräte werden aber auch hohe Anforderungen gestellt. Damit eine zuverlässige Diagnose über die gesamte Lebensdauer des Messobjekts gewährleistet ist, müssen die elektrischen Schaltungen ausreichend selektiv, großsignalfest und unempfindlich gegenüber elektromagnetischen Störungen sein.

Die AVL-THDATM-Methode erfüllt die Anforderungen der Automobilindustrie und hat das Potential, in der Serienproduktion von Brennstoffzellen-Fahrzeugen eingesetzt zu werden. In Verbindung mit anderen elektrischen Analyseverfahren kann daraus ein Regelungssystem für den Antrieb der Zukunft entwickelt werden.

Kapitel 7

Anhang: Experimenteller Teil

7.1 Brennstoffzellen-Stapel

Das untersuchte Messobjekt ist ein Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen-Stapel. Er besteht aus sechs in Serie geschalteten Einzelzellen. Als Treibstoff dient Wasserstoff, als Oxidationsmittel Luft.

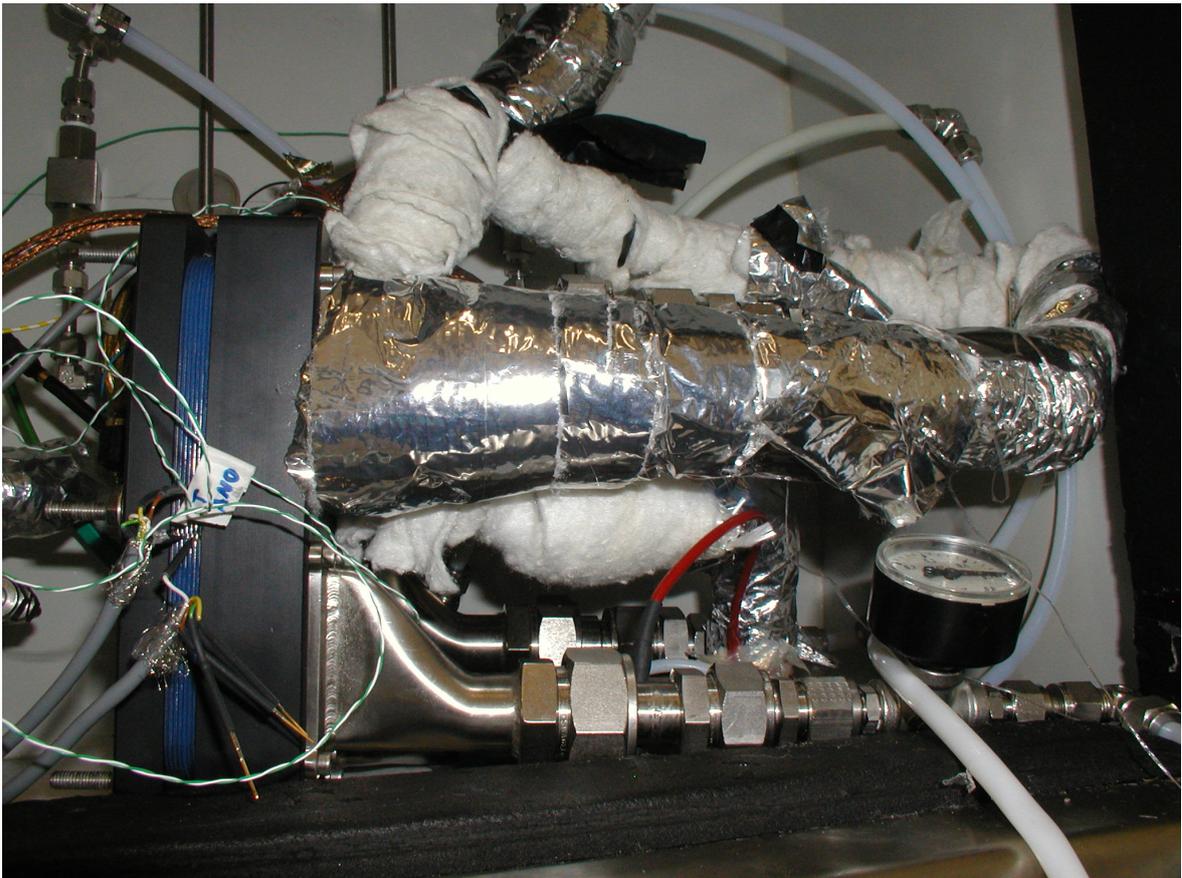


Abbildung 7.1: Brennstoffzellenstapel, eingebaut in Teststand

Abbildung 7.1 zeigt das Messobjekt, eingebaut in den Teststand am Institut für

Thermische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik. Die vom Lieferant vorgegebenen Standard-Betriebsbedingungen sind:

Zellentemperatur	80 °C
Befeuchtertemperatur	64 °C
relative Gasfeuchte	50 %
Gasdruck Anode	500 mbar
Gasdruck Kathode	500 mbar
Luft-Stöchiometrie	2
H_2 -Stöchiometrie	1,5

Wenn nicht anders angegeben, werden diese Einstellungen verwendet.

7.2 Teststand

Grundlage des hier verwendeten Aufbaus ist der *Klimateststand*, der im Zuge der Diplomarbeit von MICHAEL LEBENBAUER [12] konstruiert wurde. Ausgehend von der voll funktionstüchtigen Anlage zur Untersuchung des Froststartverhaltens einer Einzelzelle, wurde der Teststand für den Betrieb mit dem Brennstoffzellenstapel ausgebaut. Dafür wurden Adaptierungsarbeiten durchgeführt, um folgende Anforderungen zu erfüllen:

- höhere Gasflüsse
- höhere Gasdrücke
- höhere elektrische Lasten
- größere räumliche Ausdehnung des Messobjekts
- Getrennte Überwachung der Spannung jeder einzelnen Zelle des Brennstoffzellenstapels
- Absicherung gegen austretendes Produkt- und Kühlwasser

Diese Ziele wurden durch folgende Maßnahmen erreicht:

- Erhöhung des Querschnitts der Gasleitungen
- Anpassung der Schnittstellen zwischen Teststand und Messobjekt
- Abdichtung des Gas- und Wasserleitungssystems
- Installation von Gegendruckreglern
- Installation neuer Durchflussregler
- Integration zusätzlicher Spannungskanäle in das Messsystem
- Entwicklung eines Hochwasser-Warnsystems mit automatischer Abschaltung
- Integration aller neuen Funktionen in die bestehende Software

7.2.1 Technische Beschreibung

Abbildung 7.2 zeigt die Skizze des pneumatischen Aufbaus des Teststands.

Die einzelnen Komponenten erfüllen folgende Aufgaben:

- (MFC) Massendurchflussregler (*mass flow controller*). Damit wird der Massendurchfluss der verwendeten Gase eingestellt. Für Luft/Sauerstoff und Wasserstoff werden jeweils zwei MFCs eingesetzt, um die Einstellgenauigkeit zu erhöhen.

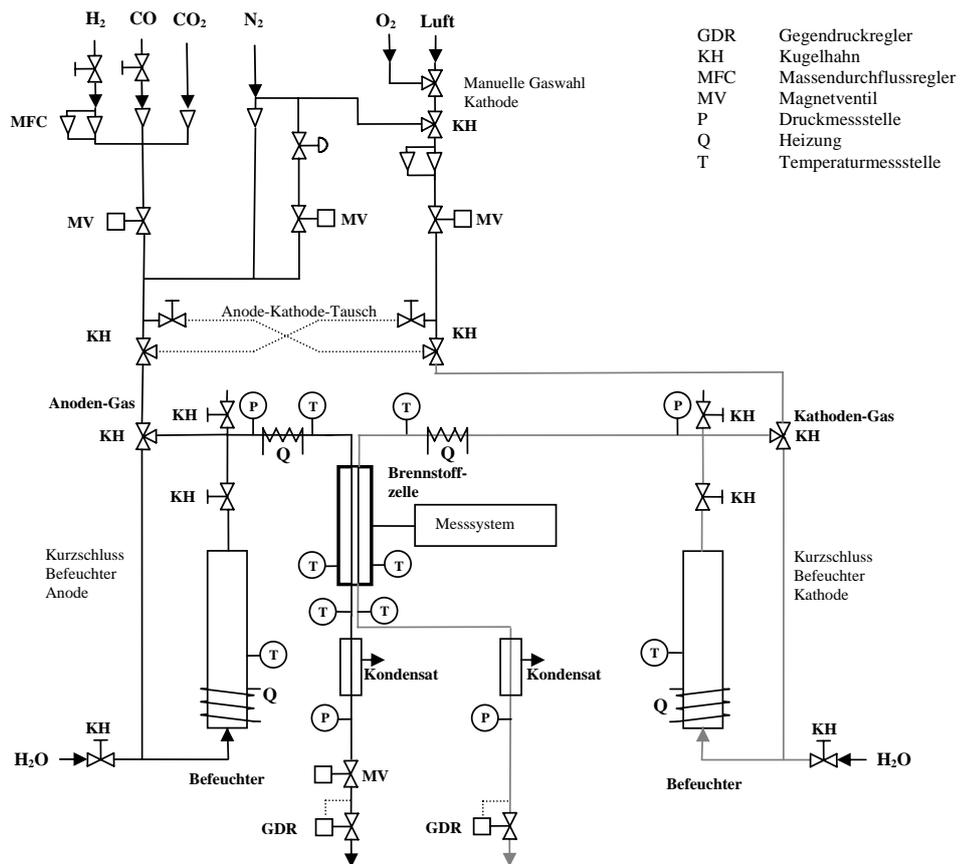


Abbildung 7.2: Skizze des Teststandaufbaus, nach [12]

- (MV) Magnetventile. Sie ermöglichen ein softwaremäßiges Ein- und Ausschalten der Gaszufuhr und erhöhen damit die Betriebssicherheit des Teststands. Anodenseitig ist ein MV angebracht, um den *Dead End Betrieb* zu ermöglichen.
- (KH) Kugelhähne. Auf der Kathodenseiten kann zwischen Luft, Sauerstoff und Stickstoff umgeschaltet werden. Ein Anoden-Kathoden-Tausch wird für die Analysemethode *Zyklische Voltametrie* benötigt. Die Gase können an den Befeuchtern vorbeigeleitet werden um sie dem Messobjekt im trockenen Zustand zuzuführen.
- (Q) Heizungen. Mittels elektrischer Heizschnüre werden die Befeuchtertemperaturen eingestellt und damit zusammen mit den Temperaturmessstellen die relative Gasfeuchte geregelt. Die befeuchteten Gase werden vor Eintritt in das Messobjekt noch einmal „überhitzt“, um die Bildung von Wassertropfen zu verhindern.
- (P) Druckmessstelle. An mehreren Stellen im Teststand wird der Gasdruck gemessen und die Daten an die Regelungssoftware geliefert.
- (T) Temperaturmessstelle. Zusammen mit den Heizungen und der Regelsoftware ermöglichen sie die Regelung von Gastemperatur, Gasfeuchte und die Überwachung des Messobjekts.
- Befeuchter. Durch Verdampfung von destilliertem Wasser werden auf Anoden- und Kathodenseite die zugeführten Gase befeuchtet.
- Kondensatabscheider. Das anfallende Produktwasser wird abgeschieden und kann bei Bedarf analysiert werden.
- (GDR) Gegendruckregler. Auf Anoden- und Kathodenseite kann damit der Gasdruck im Messobjekt manuell eingestellt werden.

Abbildung 7.3 zeigt ein Foto des Teststands mit dem eingebauten Messobjekt und den elektrischen Komponenten.

1. Elektrische Last. Damit können in Verbindung mit dem Steuergerät (nicht abgebildet) und der Software THALES von ZAHNER MESSSYSTEME verschiedenste Untersuchungen durchgeführt werden, u.a. U-I-Kennlinien, EIS, CV. Das Messobjekt kann potentiostatisch oder galvanostatisch belastet werden.
2. Schaltschrank. Er enthält neben Sicherungen, Relais und Netzgeräten die gesamte Mess-, Steuer- und Regelungselektronik. Schaltplan siehe Abbildung 7.5. Als Mess-, Steuerungs- und Regelungssystem wird FIELDPOINT von NATIONAL INSTRUMENTS eingesetzt, siehe Kapitel 7.2.2.
3. Brennstoffzellenstapel. Das Messobjekt wird ausführlicher in Kapitel 7.1 beschrieben.
4. Pneumatischer Teil des Teststands mit MFCs, Magnetventilen, Kugelhähnen, Gegendruckreglern.

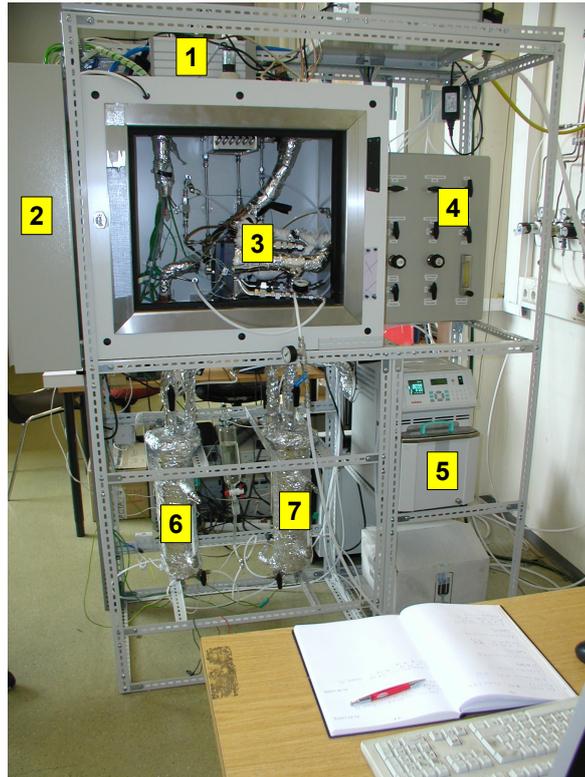


Abbildung 7.3: Teststand: (1) elektrische Last, (2) Schaltschrank, (3) Brennstoffzellen-Stapel, (4) MFCs, Magnetventile, Kugelhähne, Gegendruckregler (5) Zellenheizung/-Kühlung, (6) Befeuchter Anode, (7) Befeuchter Kathode

5. Zellenheizung. Mit dem Thermostaten *CF-41* der Firma JULABO kann das Messobjekt auf Temperaturen zwischen -20 °C und $+80\text{ °C}$ geregelt werden. Als Wärmeübertragungsmedium wird Wasser verwendet, da keine Untersuchungen bei Temperaturen unter 0 °C vorgesehen sind und die Heizungskanäle im Brennstoffzellenstapel elektrisch isoliert sind.
6. Befeuchter für die Anoden-Gase.
7. Befeuchter für die Kathoden-Gase.

Der Teststand wird über zwei Rechner bedient, siehe Abbildung 7.4.

Für eine komfortablere Bedienung und zur Vermeidung von Hardwarekonflikten wurde die Regelung der elektrischen Last von der der pneumatischen Elemente des Teststands getrennt. Als Software wird THALES von ZAHNER MESSSYSTEME und LABVIEW von NATIONAL INSTRUMENTS eingesetzt. Details siehe Kapitel 7.2.3.

7.2.2 Mess-, Steuerungs- und Regelungssystem

Für Mess-, Steuerungs- und Regelungsaufgaben im Teststand wird das System FIELD-POINT von NATIONAL INSTRUMENTS eingesetzt. Es können damit Strom-, Spannungs-

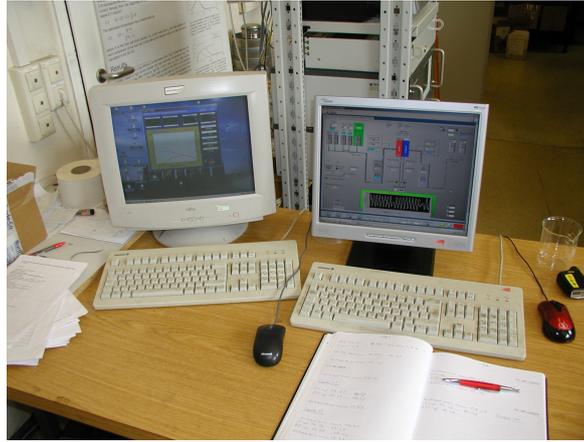


Abbildung 7.4: Rechner zur Bedienung des Teststands. Links: elektrische Lasten, rechts: MFCs, Ventile, Befeuchter, Heizungen

und PWM-Signale generiert und gemessen werden. Die Komponenten sind für Hut-schienenmontage ausgeführt und sind daher für Montage im Schaltschrank geeignet. FIELDPOINT lässt sich mit LABVIEW ansteuern und bedarf keiner zusätzlichen Software. Tabelle 7.2.2 zeigt die Belegung der Ein- und Ausgänge im Teststand. Die Bezeichnung der Kanäle auf der Hardware kann von derjenigen im Unterprogramm MEASUREMENT AND AUTOMATION EXPLORER von LABVIEW abweichen.

7.2.3 Software

Bis auf die elektrischen Lasten und die Kugelhähne werden alle Funktionen des Teststands mit einem LABVIEW-Programm gesteuert, siehe Abbildung 7.6. Es übernimmt die automatische Temperatur- und Gasflussregelung und schaltet den Teststand im kritischen Betriebszustand automatisch ab.

Die elektrischen Lasten werden von einem eigenen Rechner über die Software THALES gesteuert, siehe Abbildung 7.7. Neben potentiostatischen und galvanostatischen Messungen können damit U-I-Kennlinien und Impedanzspektren aufgenommen werden. Weiters verfügt THALES über eine Funktion zur Modellierung von Ersatzschaltbildern.

7.2.4 THDA

Für Messungen nach der THDA-Methode wird ein eigens dafür entwickeltes Gerät verwendet. Die Stapelspannung wird direkt am Messobjekt abgegriffen, der Strom mit Hilfe eines Magnetfeldsensors. Die Steuerung erfolgt über die mitgelieferte Software THDA USER INTERFACE, mit der alle notwendigen Einstellungen vorgenommen und die Messdaten gespeichert werden, siehe Abbildung 7.8.

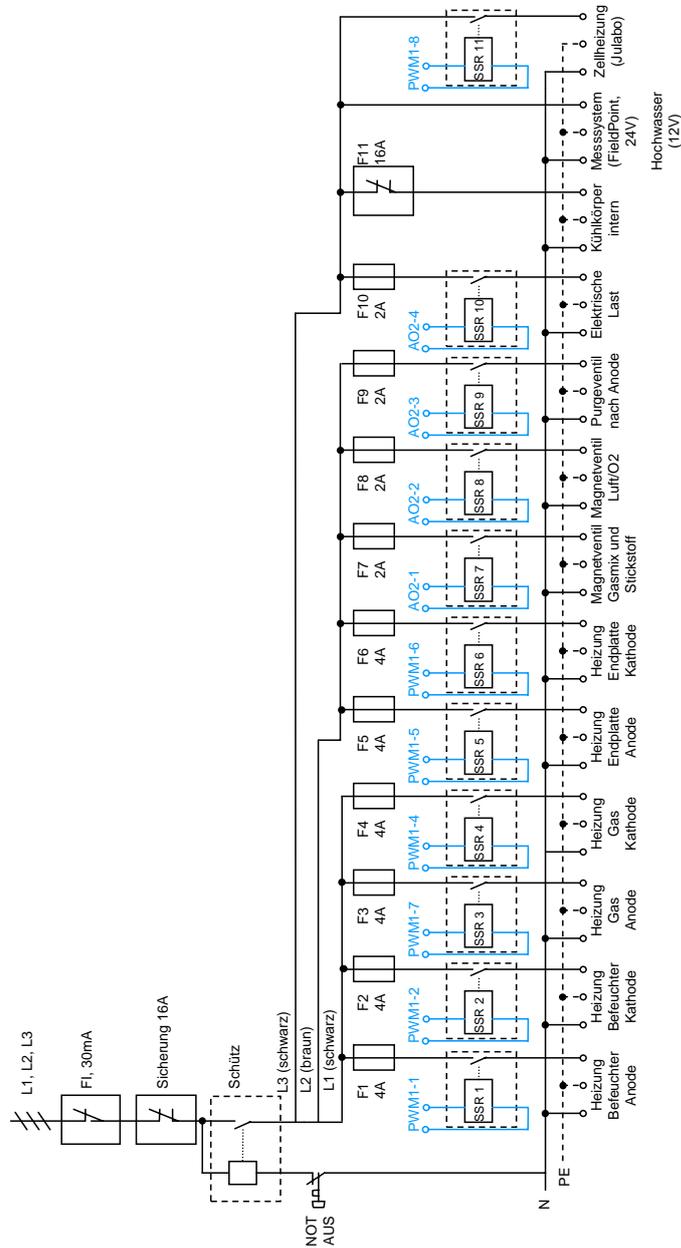


Abbildung 7.5: Schaltplan Teststand, nach [12]. (L1...3) Phasenleiter, (F1...10) Schmelzsicherungen, (SSR1...11) Halbleiterrelais, (PWM1-1...1-8) pulswidenmoduliertes Steuersignal, (AO2-2...2-4) analoges Steuersignal, (N) Neutralleiter, (PE) Schutzleiter

Seite 2 von 2

AO 1 - 3	MFC Wasserstoff 5000				4 - 20 mA
AO 1 - 4	MFC Wasserstoff 3200				4 - 20 mA
AO 1 - 5	Massendurchfluss Stickstoff 1200				4 - 20 mA
AO 1 - 6	MFC Luft / Sauerstoff 20000				4 - 20 mA
AO 1 - 7	MFC Luft / Sauerstoff 10900				4 - 20 mA
AO 1 - 8	unbelegt				
AI 1 - 1	MFC CO 25	0 - 25 ml/min		±0,08 ml/min	4 - 20 mA
AI 1 - 2	MFC CO2 600	0 - 600 ml/min		±1,8 ml/min	4 - 20 mA
AI 1 - 3	MFC Wasserstoff 5000	0 - 5000 ml/min		±15 ml/min	4 - 20 mA
AI 1 - 4	MFC Wasserstoff 3200	0 - 3200 ml/min		±9,6 ml/min	4 - 20 mA
AI 1 - 5	Massendurchfluss Stickstoff	0 - 1200 ml/min		±3,6 ml/min	4 - 20 mA
AI 1 - 6	Massendurchfluss Luft / Sauerstoff 1	0 - 20000 ml/min		±60 ml/min	4 - 20 mA
AI 1 - 7	Massendurchfluss Luft / Sauerstoff 2	0 - 10900 ml/min		±32 ml/min	4 - 20 mA
AI 1 - 8	Drucksensor Kathode vor Zelle	0 - 2,5 bar		±0,025 bar	4 - 20 mA
AI 1 - 9	Drucksensor Anode vor Zelle	0 - 2,5 bar		±0,025 bar	4 - 20 mA
AI 1 - 10	Drucksensor Kathode nach Zelle	0 - 2,5 bar		±0,025 bar	4 - 20 mA
AI 1 - 11	Drucksensor Anode nach Zelle	0 - 2,5 bar		±0,025 bar	4 - 20 mA
AI 1 - 12	unbelegt				
AI 1 - 13	unbelegt				
AI 1 - 14	unbelegt				
AI 1 - 15	unbelegt				
AI 1 - 16	unbelegt				
AI 2 - 1	Spannung Anode	±5 V		±10 mV	±5 V
AI 2 - 2	Spannung Kathode	±5 V		±10 mV	±5 V
AI 2 - 3	Einzelzellspannung Kanal 3	±5 V		±10 mV	±5 V
AI 2 - 4	Einzelzellspannung Kanal 4	±5 V		±10 mV	±5 V
AI 2 - 5	Einzelzellspannung Kanal 5	±5 V		±10 mV	±5 V
AI 2 - 6	Einzelzellspannung Kanal 6	±5 V		±10 mV	±5 V
AI 2 - 7	Einzelzellspannung Kanal 7	±5 V		±10 mV	±5 V
AI 2 - 8	Hochwasser-Alarm	±5 V		±10 mV	±5 V

Seite 1 von 2

Kanal	Bezeichnung	Mess-/ Regelbereich	Mess-unsicherheit	Typ
Main Modul	Anbindung an PC			Ethernet
TC 1 - 1	Temperatur Befeuchter - Anode	-270 bis 1770°C	±1,0°C	Typ-K-Sensor
TC 1 - 2	Temperatur Befeuchter - Kathode	-270 bis 1770°C	±1,0°C	Typ-K-Sensor
TC 1 - 3	Temperatur Gas vor Anode	-270 bis 1770°C	±1,0°C	Typ-K-Sensor
TC 1 - 4	Temperatur Gas vor Kathode	-270 bis 1770°C	±1,0°C	Typ-K-Sensor
TC 1 - 5	Temperatur Gas nach Anode	-270 bis 1770°C	±1,0°C	Typ-K-Sensor
TC 1 - 6	Temperatur Gas nach Kathode	-270 bis 1770°C	±1,0°C	Typ-K-Sensor
TC 1 - 7	Temperatur Elektrode-Anode	-270 bis 1770°C	±1,0°C	Typ-K-Sensor
TC 1 - 8	Temperatur Elektrode-Kathode	-270 bis 1770°C	±1,0°C	Typ-K-Sensor
TC 2 - 1	Temperatur Klimazelle	-270 bis 1770°C	±1,0°C	Typ-K-Sensor
TC 2 - 2	unbelegt			Typ-K-Sensor
TC 2 - 3	unbelegt			Typ-K-Sensor
TC 2 - 4	unbelegt			Typ-K-Sensor
TC 2 - 5	unbelegt			Typ-K-Sensor
TC 2 - 6	unbelegt			Typ-K-Sensor
TC 2 - 7	unbelegt			Typ-K-Sensor
TC 2 - 8	unbelegt			Typ-K-Sensor
PWM 1 - 1	Heizung Befeuchter - Anode			PWM
PWM 1 - 2	Heizung Befeuchter - Kathode			PWM
PWM 1 - 3	defekt	defekt		PWM
PWM 1 - 4	Heizung Gas - Kathode			PWM
PWM 1 - 5	Heizung Endplatte - Anode			PWM
PWM 1 - 6	Heizung Endplatte - Kathode			PWM
PWM 1 - 7	Heizung Gas - Anode			PWM
PWM 1 - 8	Zeitheizung (Julabo)			PWM
AO 2 - 1	MV Gasmix, MV Stickstoff	Gasmix:stromlos zu N2, stromlos offen		0 - 20 mA
AO 2 - 2	MV Luft / Sauerstoff	stromlos zu		0 - 20 mA
AO 2 - 3	Purgeventil	stromlos offen		0 - 20 mA
AO 2 - 4	Relais für elektrische Last			0 - 20 mA
AO 2 - 5	unbelegt			
AO 2 - 6	unbelegt			
AO 2 - 7	unbelegt			
AO 2 - 8	unbelegt			
AO 1 - 1	MFC CO 25			4 - 20 mA
AO 1 - 2	MFC CO2 600			4 - 20 mA

Tabelle 7.1: Belegung des Messsystems FIELDPOINT von NATIONAL INSTRUMENTS, nach [12]

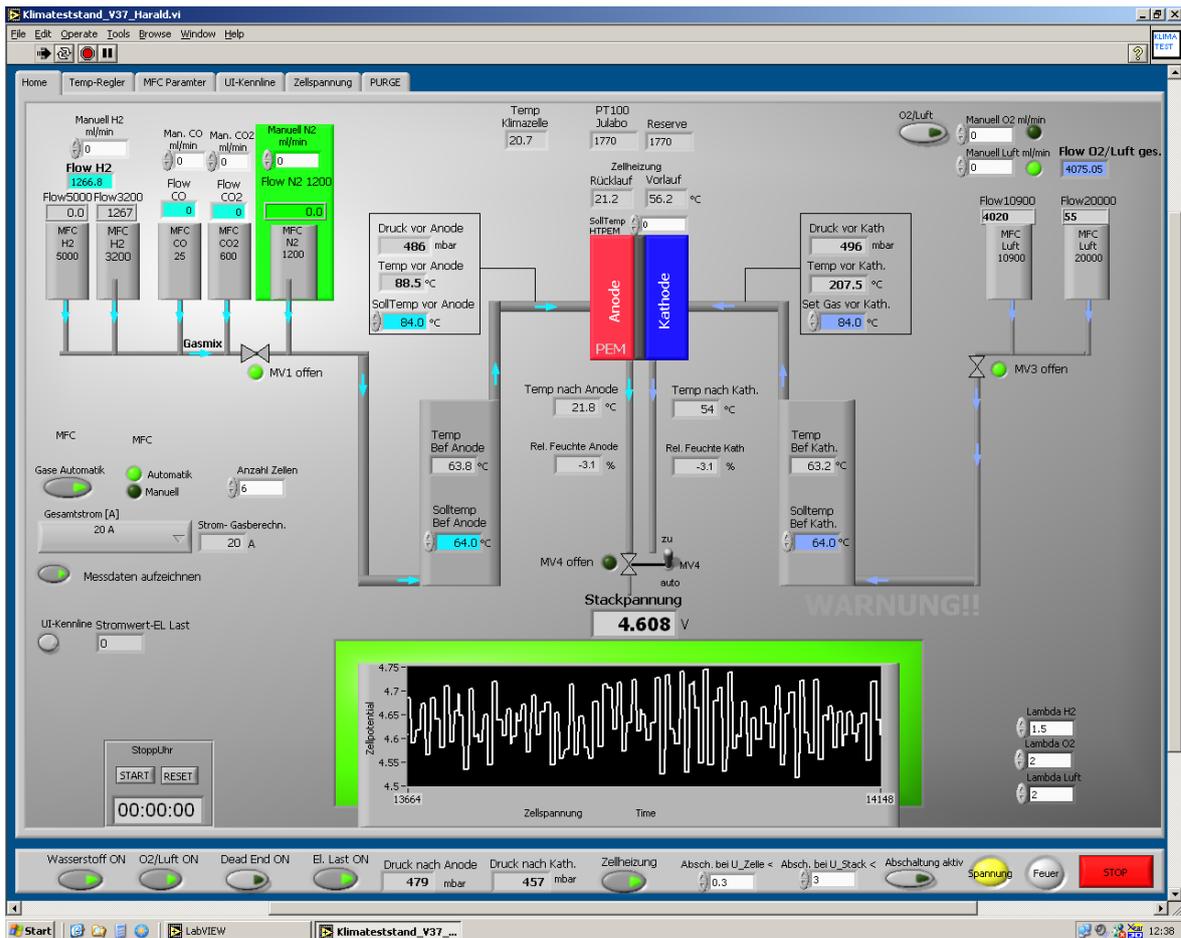


Abbildung 7.6: Teststandssteuerung mit Programm LABVIEW, Screenshot von Anzeige- und Bedienungsoberfläche

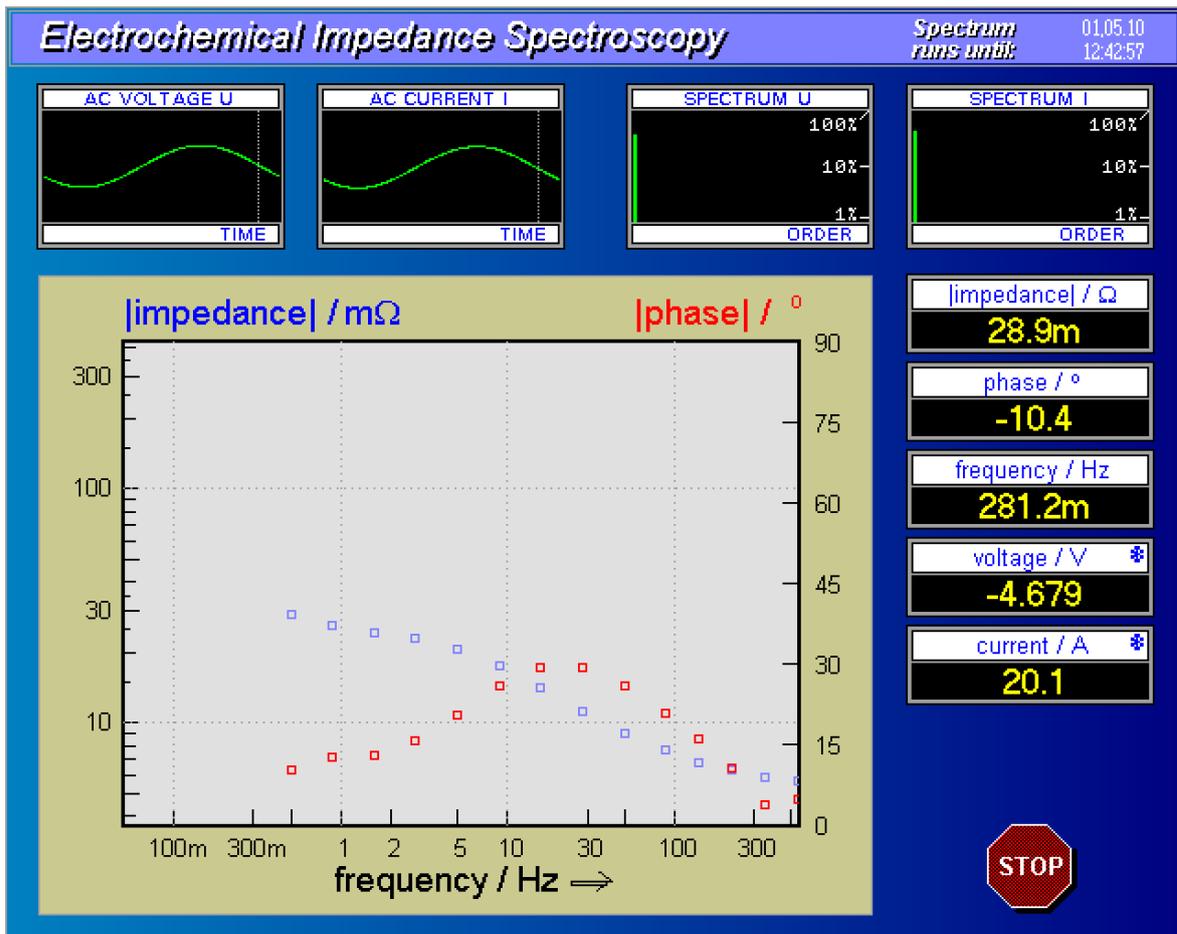


Abbildung 7.7: Steuerung der elektrischen Lasten mit Programm THALES, Screenshot von Anzeige- und Bedienungsfläche

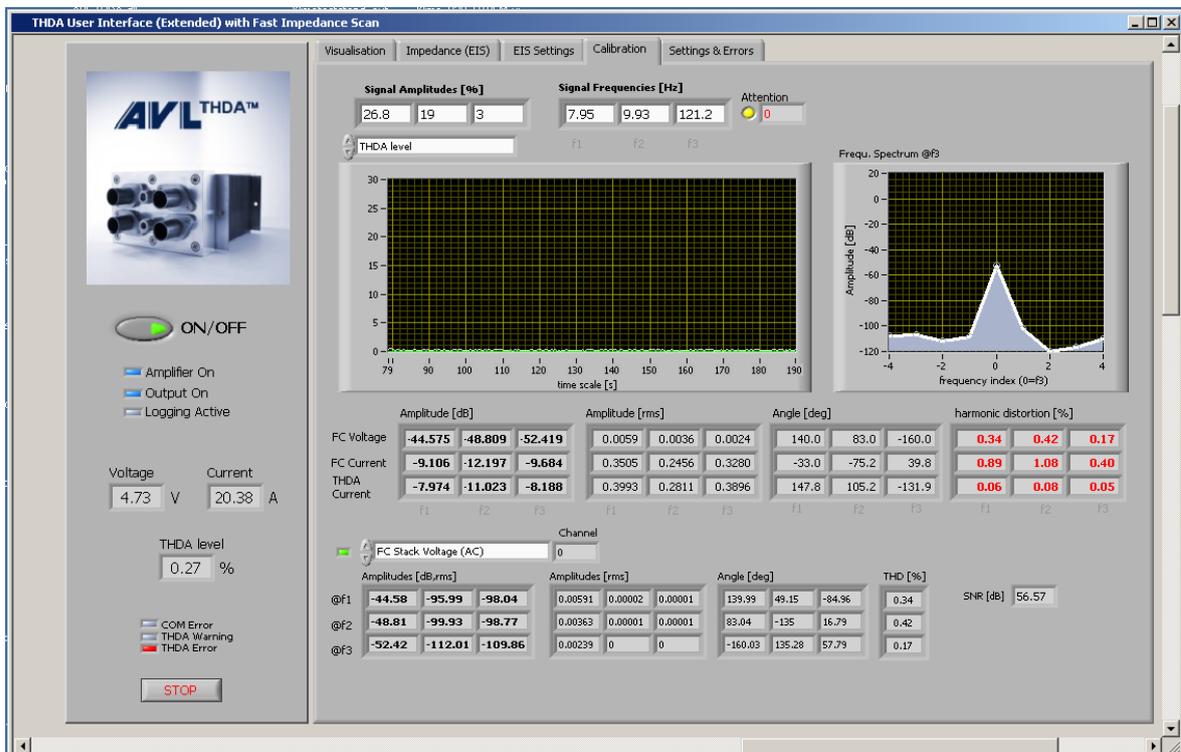


Abbildung 7.8: Anzeige- und Bedienungsoberfläche für das Messprogramm THDA USER INTERFACE

Literaturverzeichnis

- [1] Ryan O’Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz: „Fuel Cell Fundamentals“, Wiley & Sons, 2009, ISBN 978-0-470-25843-9
- [2] <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Schema-PEMFC.svg&filetimestamp=20081225091009>
- [3] <http://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Datei:Nafion2.svg&filetimestamp=20090103232319>
- [4] Erich Ramschak, Volker Peinecke, Peter Prenninger, Thomas Schaffer, Viktor Hacker: „Detection of fuel cell critical status by stack voltage analysis“, *Journal of Power Sources* 157 (2006) 837-840
- [5] N. Fouquet, C. Doulet, C. Nouillant, G. Dauphin-Tanguy, B. Ould-Bouamama: „Model based PEM fuel cell state-of-health monitoring via ac impedance measurement“, *Journal of Power Sources*, 2005
- [6] Jean-Marc Le Canut, Ruth Latham, Walter Mérida, David A. Harrington: „Impedance study of membrane dehydration and compression in proton exchange membrane fuel cells“, *Journal of Power Sources* 192 (2009) 457-466
- [7] Judith O’Rourke, Manikandan Ramani, Murat Arcak: „In situ detection of anode flooding of a PEM fuel cell“, *International Journal of Hydrogen Energy* (2009), doi:10.1016/j.ijhydene.2009.06.029
- [8] Timo Kurz, Alex Hakenjos, Jérôme Krämer, Mario Zedda, Carsten Agert: „An impedance-based predictive control strategy for the state-of-health of PEM fuel cell stacks“, *Journal of Power Sources* 180 (2008) 742-747
- [9] Graeme A. Snook, Katherine McGregor, Andrew J. Urban, Mark A. Cooksey: „Fast Fourier Transform Current Pulse method for dynamic measurements of cell ohmic resistance during electrolysis“, *Electrochimica Acta* 54 (2009) 4925-4932
- [10] M. Hinaje, D. Nguyen, S. Raël, B. Davat, C. Bonnet, F. Lapique: „Impact of defective single cell on operation of polymer electrolyte membrane fuel cell stack“, *International Journal of Hydrogen Energy* (2009), doi:10.1016/j.ijhydene.2009.05.140

- [11] Judith O'Rourke, Murak Arcaç, Manikandan Ramani: „Estimating air flow rates in a fuel cell system using electrochemical impedance“, Renesselaer Polytechnic Institute, Plug Power Inc.
- [12] Michael Lebenbauer: „Kaltstartoptimierung einer Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle“, Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2009
- [13] Zahner Messsysteme: „IM6/6eX Manual“, Bedienungsanleitung
- [14] Astrid Stadlhofer: „Schädigungsanalyse von perfluorierten Brennstoffzellenmembranen im Langzeitbetrieb unter konstanter Last“, Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2010
- [15] Wolfgang R. Baumgartner: „Charakterisierung von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen“, Dissertation, Technische Universität Graz, 2007