

Keisuke Yoshizumi, Fakultät für Technische Chemie

Auslegung, Aufbau und Charakterisierung einer gradientenfreien Polymer-Elektrolyt- Membran-Brennstoffzelle

Masterarbeit



Institut für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik

Betreuer:

Assoc. Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hacker Viktor

Graz, Mai 2011

Vorwort

Diese Masterarbeit befasst sich mit der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle, die im Zeitraum von September 2010 bis April 2011 am Brennstoffzellenlabor des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der Technischen Universität Graz und in Zusammenarbeit mit der AVL List GmbH durchgeführt wurde.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hacker Viktor, dem Leiter des Brennstoffzellenlabors des Instituts für Chemische Verfahrenstechnik und Umwelttechnik der Technischen Universität Graz, für die Begutachtung und die Projektorganisation danken.

Bei Dr. Markus Thaler möchte ich mich für die Betreuung und Einführung in die Laborarbeit bedanken.

Desweiteren gilt mein Dank Dr. Clemens Fink, CFD Development Engineer Advanced Simulation Technologies, AVL List GmbH und Dr. Mag. Karpenko-Jereb Larisa, Postdoc am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Technischen Universität Graz für die konstruktiven Vorschläge zu den Messungen.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Kollegen Reinhard Strasser, Astrid Stadlhofer und Immanuel Mayrhuber für ihre wertvollen Hinweise in den Laborbesprechungen. Ohne die besondere Hilfe von Reinhard hätte ich keine erforderlichen Verbesserungen vornehmen können.

Mein Dank gilt auch der AVL List GmbH für ihre freundliche Zusammenarbeit und dem FFG für die finanzielle Unterstützung des Projektes.

Kurzfassung

In dieser Arbeit werden zwei verschiedene PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells) untersucht.

Zwei Brennstoffzellen, die zum einen mit breiten und zum anderen mit schmalen Gaskanälen in den Bipolarplatten ausgestattet sind, wurden neu entwickelt und im Gegenstromprinzip betrieben, um die Konzentrationsgradient der Gase in der Zelle zu minimieren. Die Kanalbreite hat Einflüsse auf die Aktivfläche und die Strömungsgeschwindigkeit der Versorgungsgase. Durch den Vergleich zweier Zellen und durch die Variation der Betriebsparameter wurde die Zelle optimiert.

Da flüssiges Wasser die Leistung beeinflusst, insbesondere bei breiten Kanälen, wurde hauptsächlich die Zelle mit schmalen Kanälen charakterisiert. Dabei wurden mehrere Parameter variiert und jene, die die Zelleistung beeinflussen, spezifiziert.

Als Schlussfolgerung wird eine Möglichkeit zur Verbesserung des Betriebs bzw. des Modells vorgeschlagen.

Abstract

Two different types of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells are investigated in this master thesis.

Two Cells, which have wide and narrow channels in the bipolar plates, are produced and operated under counter flow in order to achieve almost low concentration gradient of the gas. The width of channel has an influence on the active area and on the gas flow rate. Through the comparison of different types of cells and by varying operating parameters, the design of cell was optimized.

Liquid water in the cell influences cell operation vastly, particularly in cells with wide channels, therefore the investigations concentrated on the cell with narrow channels. Several parameters were varied and the parameters which influence cell performance were specified.

At last the possibilities of improvement and new model for the cell are proposed.

Inhalt

1.	Grundlagen	1
1.1	Grundprinzip	1
1.2	Reversible Zellspannung.....	3
1.3	Wirkungsgrad	4
1.4	Polarisationskurve und Überspannung	5
1.5	Elektrochemische Impedanzspektroskopie.....	8
1.5.1	Chemische und physikalische Interpretation	8
1.5.2	Ersatzschaltbild.....	10
1.6	Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle	12
1.7	Gegenstromprinzip.....	14
1.8	Standardisierte Messung.....	15
1.8.1	Testablauf.....	17
1.8.2	Analyse der Daten	21
2.	Aufbau der gradientenfreien Brennstoffzelle	22
2.1	Grundlagen.....	22
2.2	Motivation zur Entwicklung der neuen Bipolarplatten	24
2.3	Bestandteile der gradientfreien Brennstoffzelle.....	27
2.3.1	Membrane-electrolyte-assembly (MEA)	27
2.3.2	Dichtung	28
2.3.3	Gasdiffusionsschicht (eng. GDL).....	29
2.3.4	Aufbau der Aktivschicht	29
2.3.5	Bipolarplatte (BPP)	30
2.3.6	Stromabnehmerplatte.....	34
2.3.7	Endplatte	35
3.	Aufbau des Teststands	37
3.1	Aufbau des Teststands	38
3.1.1	Gasmischstation	38
3.1.2	Gasbefeuchtung	40
3.1.3	Druckregelung	41
3.1.4	Zelltemperatur	41
3.1.5	Elektrische Last.....	42
3.2	Steuerung- und Regelungstechnik	42
3.2.1	Genauigkeit von System und Experiment	43
4.	Charakterisierung der gradientenfreien Brennstoffzelle	46

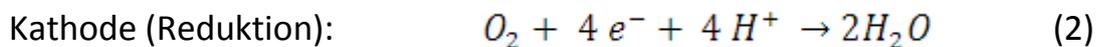
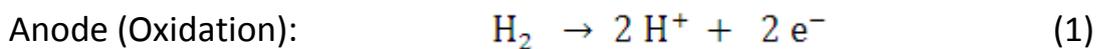
4.1	Durchführung der Messung	46
4.2	Charakterisierung	49
4.2.1	Vergleich des Effekts der Betriebstemperatur	50
4.2.2	Effekt der Vorgeschichte der Membran	51
4.2.3	Charakterisierung bei unterschiedlichen Anpressdrücken	52
4.2.4	Variation der relativen Feuchtigkeit der Versorgungsgase	53
4.2.5	Variation der Wasserstoffstöchiometrie	57
4.2.6	Variation der Luftstöchiometrie	58
4.2.7	Variation des Drucks am Auslass	60
4.2.8	Einfluss der zusätzlichen Dichtung	63
4.2.9	Betrieb bei 25 °C	65
4.2.10	Charakterisierung der Zelle V2	65
5.	Zusammenfassung.....	68
6.	Literatur	70
7.	Abbildungsverzeichnis	71
8.	Anhang A- Konstruktionszeichnungen	73
9.	Anhang B - Anpressdruckmessung Zelle V1	81

1. Grundlagen

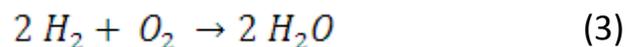
1.1 Grundprinzip

Das Prinzip einer Brennstoffzelle beruht auf der direkten Umwandlung chemischer Energie in elektrische Energie (vgl. [1]).

Die Reaktionsgase für eine Brennstoffzelle sind typischerweise H_2 an der Anode und O_2 bzw. Luft an der Kathode. Die Reaktionen sind (vgl. [1]):



Und die Summenreaktion ist:



Die Reaktion läuft ohne äußere Einwirkung und freiwillig ab. Ein wichtiger Vorteil der Brennstoffzelle liegt darin, dass die Reaktion (3) auf zwei Wegen (1) und (2) getrennt abläuft. Dadurch unterliegen Brennstoffzellen nicht dem Carnotschen Wirkungsgrad.

Die Hauptbestandteile einer Brennstoffzelle sind: Anode und Kathode, an denen die Reaktionen (1) und (2) stattfinden. Elektrolyt, der für den Ionentransport verantwortlich ist.

Beide Reaktionsgase werden von außen kontinuierlich zugeführt, und das Produktwasser wird kontinuierlich abgeführt. Daher besitzt die Brennstoffzelle eine längere Lebensdauer im Vergleich zu der Batterie, die als geschlossenes System betrieben wird. Die Brennstoffzellen werden oft nach der Art des Elektrolyten kategorisiert. Je nach Elektrolyt ist die auch die optimale Betriebstemperatur unterschiedlich (siehe Abbildung 1.1).

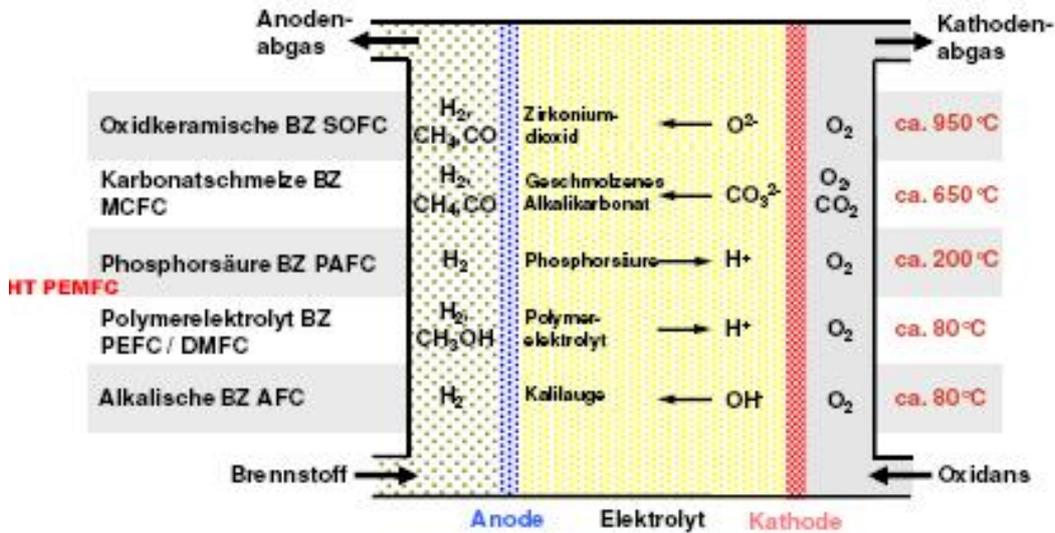


Abbildung 1.1: Prinzip und Typen von Brennstoffzellen (vgl. [1]).

Wie anfangs beschrieben, wird die chemische Energie in den Gasen in elektrische Energie umgewandelt. Der erste Hauptsatz der Wärmelehre beschreibt die Änderung der inneren Energie U durch eine Wärmeänderung Q [J/mol] und einer verrichteten Arbeit W [J/mol] im System (vgl. [2]):

$$dU = dQ - dW \quad (4)$$

Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre besagt, dass die Entropie S [J/mol·K] nicht kleiner werden kann [2]:

$$dS \geq 0 \quad (5)$$

Die Enthalpie H [J/mol] ist die maximal in Wärme extrahierbare Energie bei konstantem Druck p [Pa] [2]:

$$dH = TdS = dU + dW \quad (6)$$

Aus der Gleichung (6) wird die Gibbsche Energie G [J/mol] als die Nettoarbeit des Systems definiert (vgl. [2]):

$$G = H - TS \quad (7)$$

Bei konstanter Temperatur folgt also (vgl. [2]):

$$dG = dH - TdS \quad (8)$$

Einerseits bedeutet eine positive Gibbsche Energie, dass das System Energie für die Reaktionsführung braucht. Andererseits läuft die Reaktion bei negativer Gibbscher Energie automatisch und spontan ab.

Für die Reaktion (3) gilt (vgl. [3]):

$$\Delta H^{\circ} = - 286 \text{ kJ/mol} \quad (9)$$

$$\Delta G^{\circ} = - 237,3 \text{ kJ/mol} \quad (10)$$

1.2 Reversible Zellspannung

Die Gibbsche Energie G entspricht dem Wert der inneren Energie, die bei konstanter Temperatur und bei konstantem Druck maximal in elektrische Energie umwandelbar ist. Im Fall der reversiblen Energieumwandlung, und zwar ohne Energieverlust bei der jeweiligen Reaktion, entspricht die Gibbsche Energie genau der elektrischen Energie. Daraus erhält man die reversible Zellspannung E_{rev} [V]. Sie beschreibt das thermodynamische Gleichgewicht unter Standardbedingungen.

Die elektrische Energie W_{el} [V] wird anhand der Spannung E und der Ladung Q bestimmt und unter Berücksichtigung der Anzahl der Ladungsträger n und der Faradaykonstante $F = 96485 \text{ C / mol}$ berechnet (vgl. [4]):

$$W_{\text{el}} = EQ = EnF \quad (11)$$

Die Reaktion (1) bedeutet, dass Wasserstoff zwei Elektronen pro Mol freisetzt. Gemäß der Reaktion (1) und der Gleichung (11) beträgt die reversible Zellspannung (vgl. [1]):

$$E_{\text{rev}} = -\Delta G^{\circ}/2F \quad (12)$$

Unter Standardbedingung beträgt E_{rev} (vgl. [2]):

$$E_{\text{rev}} = -237000 \text{ [J/mol]} / (2 \times 96485) \text{ [C/mol]} = 1,23 \text{ V} \quad (13)$$

Die reversible Zellspannung ist die maximale Spannung, die an den Klemmen der Brennstoffzelle theoretisch im Leerlauf anliegen könnte.

Sowohl die Temperatur, der Druck als auch die Gaskonzentration beeinflussen die reversible Zellspannung. Die Temperaturabhängigkeit von E_T beträgt (vgl. [2]):

$$E_T = E^{\circ} + \Delta S(T-T_0)/nF \quad (14)$$

Die Druck- bzw. Konzentrationsabhängigkeit geht von der Abweichung der Gibbsschen Energie mittels der Reaktion (3) aus (vgl. [4]):

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} - RT \ln (a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{1/2} / a_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (15)$$

wobei a die Aktivität des Reagenz ist und aus dem Partialdruck [bar] berechnet wird (vgl. [3]):

$$a_i = P_i / P_o \quad (16)$$

Die gesamte Änderung der Zellspannung wird mit üblicherweise mit Hilfe der Nernstgleichung beschrieben :

$$E_{\text{rev}} = E^{\circ} + \Delta S(T-T_o)/nF - RT \ln (1/a_{\text{H}_2} a_{\text{O}_2}^{1/2})/nF \quad (17)$$

In Gleichung (17) wird $a_{\text{H}_2\text{O}}$ mit 1 angenommen.

1.3 Wirkungsgrad

Besonders wichtig beim Betrieb der Brennstoffzelle ist der erreichbare Wirkungsgrad. Es gibt verschiedene Arten des Wirkungsgrads. Der thermodynamische Wirkungsgrad ist definiert als (vgl. [3]):

$$\eta_{\text{id}} = \Delta G / \Delta H = 1 - T\Delta S / \Delta H = E_{\text{rev}} / E_{\text{th}} \quad (18)$$

E_{th} [V] bedeutet die thermoneutrale Zellspannung. Das ist die theoretische Spannung, bei der die gesamte thermische Energie in elektrische Energie umgewandelt wird. Im Fall der Reaktion (3) beträgt $E_{\text{th}} = 1,48$ V bei 25 °C, und η_{id} beträgt 83 %. Je höher die Temperatur ist, desto niedriger wird der maximale Wirkungsgrad.

Weitere Arten von Wirkungsgraden sind: Lastwirkungsgrad, effektiver Wirkungsgrad, und Carnot-Wirkungsgrad. Ein wesentlicher Vorteil der Brennstoffzelle ist, dass die Brennstoffzelle nicht dem Carnot-Wirkungsgrad unterliegt. Ein Vergleich des Wirkungsgrades der Brennstoffzelle mit dem der Verbrennungskraftmaschine ist in Abbildung 1.2 angeführt.

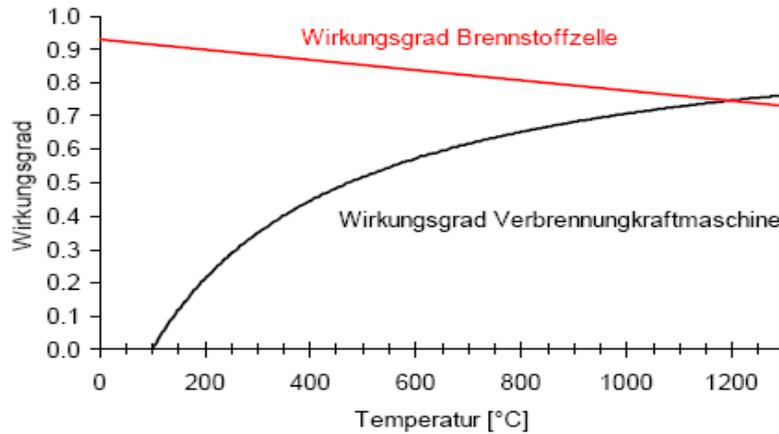


Abbildung 1.2: Vergleich des Wirkungsgrades der Brennstoffzelle.

1.4 Polarisationskurve und Überspannung

Anhand der Polarisationskurve (siehe Abbildung 1.3) können mehrere Arten für Überspannungen unterschieden werden, wobei man die Kurve in 3 Bereiche aufteilt (vgl. [5]):

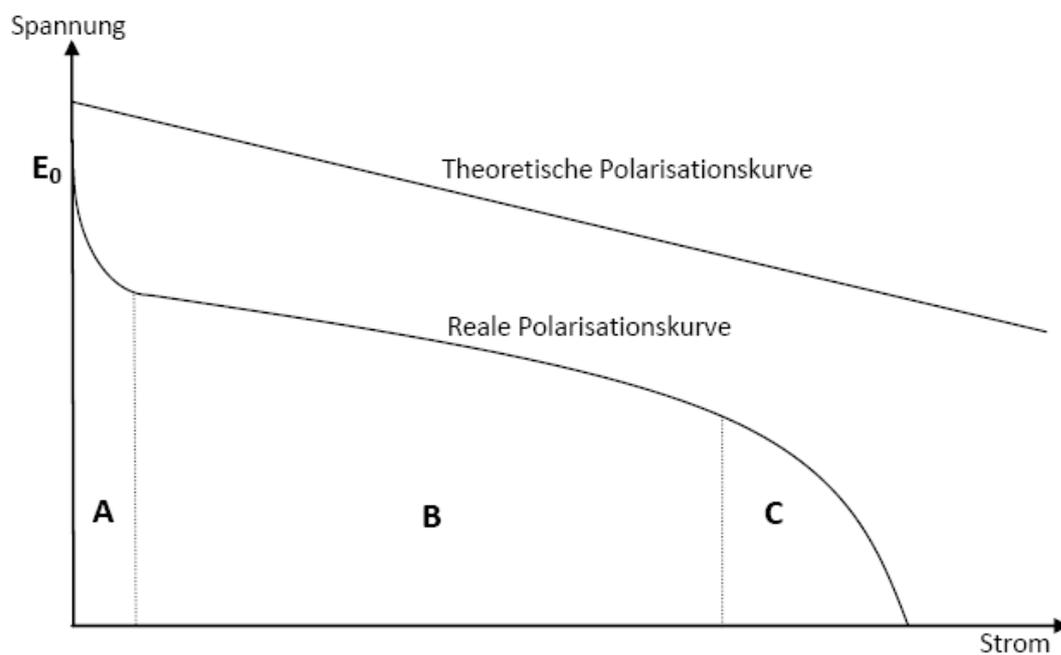


Abbildung 1.3: Theoretische und reale Polarisationskurve.

Die den Werten der Polarisationskurve - oder mit anderen Worten - der „Strom-Spannungs-Kennlinie“, kann auch die Leistung P [W] (Strom \times Spannung) der Brennstoffzellen berechnet werden. Mit beiden Kurven (UI und P) lässt sich die Brennstoffzelle charakterisieren. Durch den Vergleich der verschiedenen Polarisationskurven erhält man die Auswirkung der Variation der verschiedenen Betriebsparameter auf das Ergebnis. Während der Messung müssen konstante Betriebsbedingungen (Gasverteilung, Gasfluss, Temperatur, Druck, Strom, Spannung, Befeuchtung der Zelle) sichergestellt werden, damit das Ergebnis nicht verfälscht wird.

In den Bereichen A, B und C in Abbildung 1.3 werden verschiedene Überspannungen beobachtet:

Bereich A: *Durchtrittsüberspannung, Aktivierungsüberspannung*

Die Geschwindigkeit des Durchtritts der Elektronen aus der Doppelschicht ist beschränkt. Der Spannungsabfall, der dadurch vorkommt, wird als Durchtrittsüberspannung bezeichnet. Temperatur, Konzentration der Reaktanten und der Katalysator haben eine Auswirkung darauf. Mittels der Butler-Volmer-Gleichung (19) wird die „Austauschstromdichte“ bestimmt (vgl. [3]):

$$j = j_0 \left\{ \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T}\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta_D}{R \cdot T}\right) \right\} \quad (19)$$

↑
↑
 anodischer Ast kathodischer Ast

j_0 [A/cm²] ist die Austauschstromdichte und deutet auf den Strom hin, der im Gleichgewicht an der Doppelschicht in beiden Reaktionsrichtungen fließt. α beschreibt die Führungszahl und liegt zwischen 0 und 1. z ist die Anzahl der Ladungsträger, F [C/mol] ist die Faradaykonstante, η_D ist die Überspannung [V], R [J/mol·K] ist die universelle Gaskonstante, T [K] ist die Temperatur. Die Gleichung erläutert die Beziehung zwischen den Austauschstromdichten: Je höher die Temperatur, der Druck, die Gaskonzentration und die Aktivfläche ist, desto größer wird die Austauschstromdichte. Die Durchtrittsüberspannung an der Anode ist um einige Größenordnungen kleiner als jene an der Kathode

Auswirkung. Daher wird die Reduktion von Sauerstoff zu Wasser mit Hilfe der Größe der Überspannung an der Kathode bestimmt.

Reaktionsüberspannung

Wird ein Reaktionspartner nicht genügend schnell zur Verfügung gestellt oder nicht genügend verbraucht, wirkt eine Teilreaktion auf eine Gesamtreaktion limitierend.

Interne Ströme und Mischpotential (Bei offener Zellspannung)

Die unvermeidlich immer vorhandene Diffusion der Reaktionsgase durch den Elektrolyten auf die andere Seite führt zu einem Mischpotential und damit zu einem Spannungsverlust. Interne Ströme haben einen denselben Einfluss.

Bereich B: *Ohmscher Spannungsabfall*

Der Ohmsche Spannungsabfall ist der lineare Spannungsverlust in Bezug auf den Widerstand des Elektrolyten und des Systems. Er ist proportional zum Strom bzw. zur Stromdichte:

$$\eta = ir \quad (20)$$

i ist die Stromdichte [A/cm^2], r ist der Widerstand [Ω]. Die Stromdichte wird als aktiver Strom pro Quadratcentimeter definiert. Der Widerstand setzt sich aus den ohmschen Verlusten an den Elektroden zusammen und wird durch den Ionentransport beeinflusst. Andere Faktoren sind der Elektronenübergang zwischen dem Elektrolyten und der Strömungsfeldplatte oder zwischen der Strömungsfeldplatte und dem Stromabnehmer. Da der Widerstand möglichst klein sein soll, braucht man eine sehr dünne Membran und eine dünne Elektroden mit einer hohen Leitfähigkeit.

Bereich C: *Diffusionsüberspannung*

Produktwasser und Stickstoff sammeln sich in der Elektrodenstruktur und beschränken deshalb den Transport der Reagenzien. In der Brennstoffzelle bedeutet dies, dass die Gase

durch einen hohen Verbrauch bei hoher Stromdichte einen sinkenden Partialdruck im Bereich der Aktivfläche bedingen. Beim Einsatz von Luft als Oxidationsmittel nimmt die Bedeutung dieser Überspannung zu, da nur Sauerstoff verbraucht wird und der Partialdruck des Sauerstoffs daher geringer ist.

Gesamtspannung:

Die reale Polarisationskurve (siehe Abbildung 1.3) läuft nach der Summe der reversiblen Zellspannung und der jeweiligen Überspannung ab:

$$V = E_{\text{rev}} - \eta_{\text{durchtritt}} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{diffusion}} \quad (21)$$

1.5 Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Bei der Elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) wird eine kleine sinusförmige Wechselspannung überlagert und dadurch sehr schnelle Strom- und Spannungsänderungen hervorgerufen. Durch Messung des Stroms und der Spannung zur gleichen Zeit wird die Impedanz Z wie folgt berechnet (vgl. [6]):

$$Z = \frac{V(t)}{I(t)} \quad (22)$$

Wenn die Spannung eine sinusförmige Funktion mit der Kreisfrequenz ω ist, ist der Strom auch sinusförmig, aber er ist im Allgemeinen um die Phase ϕ verschoben. In der komplexen Darstellung kann die Impedanz mit ihrer Phase ϕ folgendermaßen angeschrieben werden (vgl. [6]):

$$Z = \frac{V_0 \exp(i\omega t)}{I_0 \exp(i(\omega t - \phi))} = Z_0 \exp(i\phi) \quad (23)$$

1.5.1 Chemische und physikalische Interpretation

Mit Hilfe der EIS lassen sich die internen Spannungsverluste der einzelnen Prozesse erklären. Der Transport des Gases und die an der Elektrode stattgefundenene Reaktion werden dabei berücksichtigt. Alle diese Prozesse haben jeweils einen bestimmten Beitrag zur Impedanz der Brennstoffzelle in Abhängigkeit von der Frequenz. Jedoch überlagern sich diese Beiträge im

Spektrum. Deshalb ist es nur schwer möglich, die einzelnen Auswirkungen getrennt aufzuklären.

Hohe Frequenzen (kHz-Bereich) werden hauptsächlich der Ladungsumverteilung zugeordnet. Daher spielt der Anteil des Ohmschen Widerstands eine große Rolle. In mHz-Bereich bei den hohen Stromstärken haben die Massentransportverluste durch die Gasdiffusion einen großen Einfluss auf die Impedanz.

Aufgrund der oben beschriebenen Überlagerung ist es ausschließlich möglich, die Daten mittels der vorgegebenen bereits existierenden Modelle zu interpretieren. Zunächst wird ein theoretisches Modell mit Hilfe der bereits vorhandenen Daten erstellt. Danach wird die Messergebnisse interpretiert, oder ein Ersatzschaltbild kann für eine weitergehende Analyse des zu untersuchenden Systems erstellt werden.

Im Nyquist-Diagramm werden der Realteil der Impedanz auf der Abszisse und der Imaginärteil auf der Ordinate aufgetragen. Der Realteil ist der frequenzunabhängige Ohmsche Anteil der Impedanz; dieser ist stets positiv. Der Imaginärteil ist der frequenzabhängige Anteil; dieser kann positiv oder negativ sein. Da hierbei hauptsächlich Kapazitäten und seltener Induktivitäten auftreten, wird die negative imaginäre Achse normalerweise nach oben aufgetragen. Jedoch wird in dieser Grafik keine Frequenzabhängigkeit der Impedanz dargestellt. Ein Nyquist-Diagramm ist eine Grundlage für ein Ersatzschaltbild. In Abbildung 1.4 sieht man ein typisches Nyquist-Diagramm und ein Ersatzschaltbild.

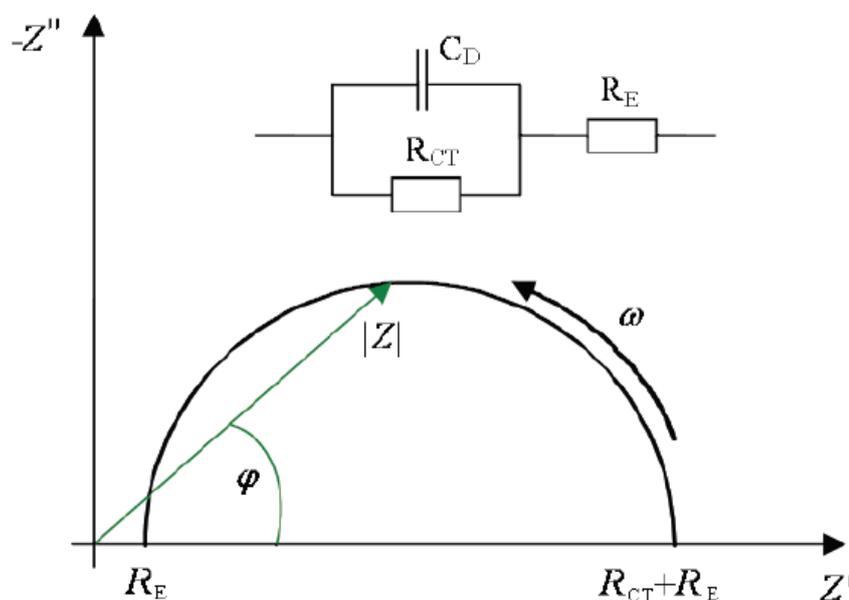


Abbildung 1.4: Graphische Darstellung eines idealen Nyquist-Diagramms mit einem einfachen Ersatzschaltbild. Bei kleinen Frequenzen wird die Summe des Durchtrittswiderstands R_{CT} und Elektrolytwiderstands R_E ausgelesen. Bei hohen Frequenzen entspricht der Schnittpunkt mit der Abszisse (vgl. [6]).

Im Bode-Diagramm werden der Absolutwert Z der Impedanz und die Phase ϕ gegen die Frequenz ω aufgetragen.

Durch das Aufzeichnen des Realteils und des Imaginärteils der Impedanz gegen die Frequenz wird die Zuordnung zu Zeitkonstanten erleichtert. Deshalb zeichnen sich chemische und physikalische Prozesse durch einen Peak im Imaginärteil aus.

1.5.2 Ersatzschaltbild

Ein Ersatzschaltbild ist eine graphische Darstellung einer Ersatzschaltung, die sich elektrisch genauso verhält wie die ursprüngliche elektrische Schaltung. Durch den Vergleich eines Ersatzschaltbilds mit den Messergebnissen ist die Brennstoffzelle ein elektrisches Modell mit dem Kompromiss zwischen Einfachheit und einer exakter Beschreibung des Systems zuzuordnen. Dabei ist zu beachten, bis zu welcher Vereinfachung gegangen wird.

Wichtige Elemente des Ersatzschaltbildes werden im Folgenden angeführt (vgl. [6]):

- Ohmscher Widerstand

Dieser Widerstand hat keinen Imaginärteil und ruft keine Phasenverschiebung hervor. Deshalb hängt er nicht von der Frequenz ab und stellt einen Punkt in Nyquist-Diagramm dar.

- Kapazitiver Widerstand

Ein kapazitiver Widerstand macht sich im Nyquistdiagramm als Imaginärteil bemerkbar. Der Strom ist dabei auch von der Frequenz abhängig (vgl. [1]):

$$I(t) = C \frac{dU}{dt} = Ci\omega V_0 \exp(i\omega t) \quad (23)$$

Daher ist die Impedanz Z_C zu berechnen mit:

$$Z_C = \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \exp(i\omega t)}{Ci\omega V_0 \exp(i\omega t)} = \frac{1}{i\omega C} \quad (24)$$

- RC-Glied

Unter einem RC-Glied versteht man eine Schaltung, die aus einem ohmschen Widerstand und einem Kondensator besteht. Die RC-

Glieder sind lineare, zeitinvariante Systeme. Zum Potentialausgleich bzw. bei der Funktionsordnung befinden sich Parallelschaltungen von einem Kondensator und einem Widerstand. Diese Schaltungen sind ein wichtiges Modell für die Reaktion an der Elektrode. Der Imaginärteil des Widerstands stellt eine Reaktionskinetik dar, und die Gesamtimpedanz vom ohmschen Widerstand und vom Kapazitätswiderstand ist:

$$Z_{RC} = \frac{1}{1/R + i\omega C} \quad (25)$$

Dieser Wert wird auf dem Nyquist-Diagramm als Halbkreis dargestellt. Die Frequenz, bei der der Imaginärteil des Widerstands maximal ist, wird im Ersatzschaltbild durch die Formel (26) berechnet:

$$\omega = \frac{1}{R_{CT} C_D} \quad (26)$$

- Constant-Phase-Element

Es wird erwartet, dass im Nyquist-Diagramm ein Halbkreis mit dem Mittelpunkt auf der Abszisse gezeichnet wird. Jedoch ist es in der Praxis ein Bogen mit einem Mittelpunkt, der unter der Abszisse liegt. Zur Verbesserung wird das Constant-Phase-Element (CPE) anstelle der Kapazität eingeführt (vgl. [6]).

Die Impedanz des CPE beträgt:

$$Z_Q = \frac{1}{Y} \omega^{-n} \exp^{-ni\frac{\pi}{2}} \quad (27)$$

Die Gesamtimpedanz Z_{RQ} beträgt:

$$Z_{RQ} = \frac{R}{1 + (i\omega)^n RY} \quad (28)$$

Der Grund für diese Verzerrung wären eine Inhomogenität des Systems bzw. eine Verteilung des Werts von physikalischen Eigenschaften, zum Beispiel Porosität der Elektrode, Verteilung der Reaktionsgeschwindigkeit, Verteilung der Dicke und so weiter. Aus dieser Sicht wird die Brennstoffzelle anhand des CPE beschrieben.

- Warburg-Impedanz und Nernst-Impedanz

Mit diesen Impedanzen wird der Einfluss der Gasdiffusion auf dem Widerstand erklärt. Wenn das Sinus-Signal angelegt wird, ergibt sich ein Wechsellpotential bzw. ein Wechselstrom. Damit wird die Konzentrationsschwingung an der Elektrode verursacht. Diese Schwingung entspricht der Phasenverschiebung gegen ein Sinus-Signal, und die Änderung wird durch die endliche Diffusionsgeschwindigkeit erklärt. Der Konzentrationswiderstand schwingt genauso wie ein komplexer Widerstand wegen der Phasenverschiebung. Dieser Widerstand wird als ein Warburg-Impedanz bzw. Nernst-Impedanz bezeichnet.

Die graphische Bestimmung der Konstanten für ein Ersatzschaltbild ist ausschließlich für nicht überlappende Bereiche des verschiedenen Prozesses möglich. In anderen Fällen sind die Modelle empirisch zu bestimmen. Es gibt mehrere Modelle für die Darstellung einer Brennstoffzelle. Ein einfachstes Modell besteht aus dem Ohmschen Widerstand der Membran R_M . Bezüglich der physikalischen Eigenschaften muss ein CPE auch berücksichtigt werden. Beim Einsatz der Luft ist zudem die Warburg-Impedanz auf der Kathodenseite zu beachten. Die Wasserstoffdiffusion wird normalerweise nicht berücksichtigt. Daher lässt sich ein Modell des Ersatzschaltbilds einer PEMFC wie in Abbildung 1.5 zeichnen:

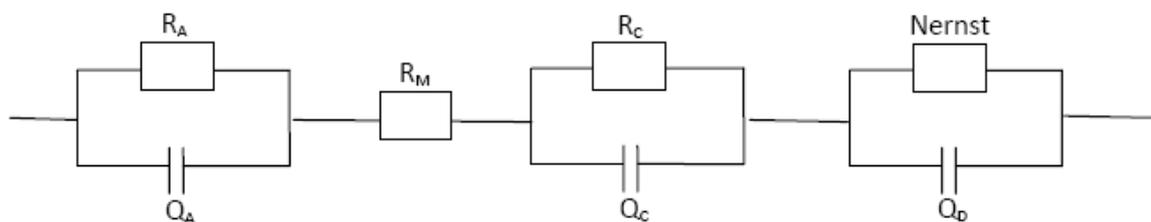


Abbildung 1.5: Ersatzschaltbild einer PEMFC: R_A , R_C und R_M entsprechen den ohmschen Widerständen von Anode, Kathode und Membran. Q_A , Q_C und Q_D entsprechen den Constant Phase Elements der Anode, Kathode und Diffusion. Nernst-Widerstand ist der Widerstand der Diffusion (vgl. [7]).

Laut diesem Ersatzschaltbild werden drei Halbkreise für jeweilige Prozesse gezeichnet. Im Nyquist-Diagramm ist der Schnittpunkt der Kurve von x-Achse an der hohen Frequenz ein Membranwiderstand. Dem niederfrequenten Schnittpunkt entspricht der Gesamtwiderstand vom Membran- und Elektrodenwiderstand (vgl. [7]).

1.6 Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle

Die Polymer-Elektrolyt-Membran Brennstoffzelle ist eine weit verbreitete Brennstoffzelle, die bei niedrigen Temperaturen betrieben wird, eine hohe

Energiedichte besitzt und eine schnelles startup leistet. An der PEMFC wird intensiv geforscht. Die homogene Gasverteilung in der Zelle, die isothermische Kondition, die Verbesserung des Wirkungsgrads, die Vermeidung von zuviel Wasser in den Kanälen bzw. in der Gasdiffusionsschicht (GDL) sind einige derzeitige Forschungsthemen (vgl. [8]).

Die typischen Bestandteile der PEMFC sind die ionenleitende Polymermembran, die zwei Elektroden, die Gasdiffusionsschicht und die zwei Bipolarplatten. Diese Teile werden in einer gewissen Reihenfolge positioniert, und die Außenseite dieses Zusammenbaus wird mittels Endplatten, Schrauben und Tellerfedern zusammengepresst. Dank der festen Polymermembran läuft der Elektrolyt nicht aus.

Bei der PEMFC werden als Reaktionsgase Wasserstoff und Sauerstoff eingesetzt. Anstelle des Sauerstoffs kann Luft verwendet werden, da die PEMFC CO_2 -beständig ist. Dagegen hat die PEMFC eine niedrige CO -, Schwefel- und NH_3 -Toleranz aufgrund des Platin-Katalysators (vgl. [8]).

Die Abbildung 1.6 stellt eine schematische Grafik der Dreiphasengrenze auf der Anodenseite dar. Wenn das Reaktionsgas zu dem Punkte gelangt, wo Elektrolyt und Katalysator nebeneinander liegen, läuft die Spaltung von Wasserstoff in Protonen und Elektronen ab. Die Protonen erreichen durch den Elektrolyten die Kathodenseite. Es gibt ebenfalls eine Dreiphasengrenze auf der Kathodenseite.

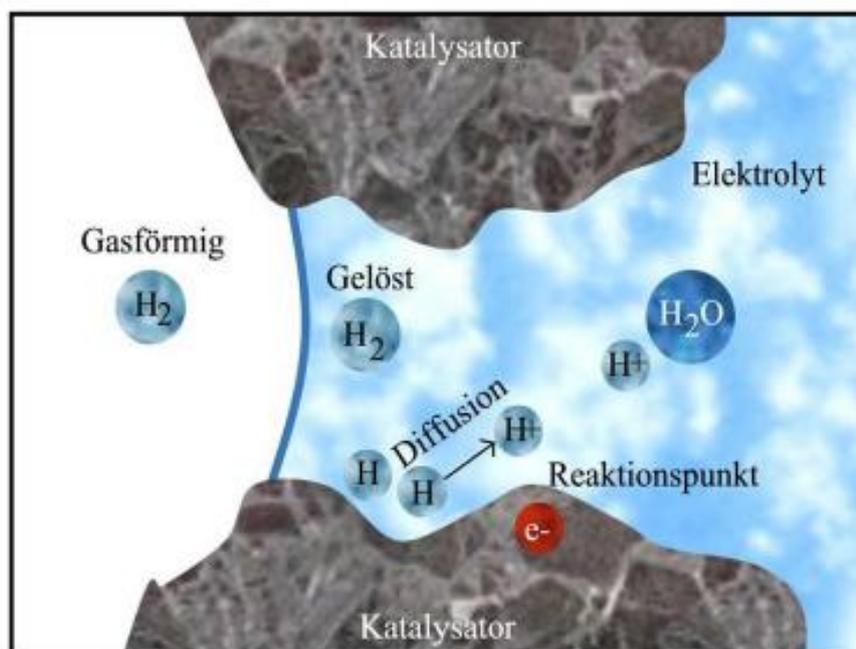


Abbildung 1.6: Skizze der Dreiphasengrenzschicht Elektrolyt-Gas-Katalysator (vgl. [5]).

1.7 Gegenstromprinzip

Diese Masterarbeit konzentriert sich auf die Entwicklung eines Modells einer gradientenfreien Brennstoffzelle: Die Gase werden während des Betriebs der Zelle kontinuierlich zugeführt. Wenn beide Gase in gleicher Ausrichtung eingeleitet werden, hat dies einen Konzentrationsgradienten zur Folge. Für die Vermeidung dieses Phänomens musste die Gase von gegenseitigen Richtungen geführt werden. Diese Verknüpfung der Gaszufuhr ist das sogenannte Gegenstromprinzip. Die Definition des Gegenstromprinzips (eng. Counterflow-system) ist eine beim Wärme- oder Stoffaustausch angewandte Methode, bei der zwei Stoffströme in entgegengesetzter Richtung aneinander vorbeigeführt werden. Es ist ein grundlegendes Prinzip der Verfahrenstechnik. Sie bringt den Stoff oder die Wärme derart in Kontakt zueinander, dass zwischen ihnen ein Austausch möglich ist. Da durch die Stromführung immer ein Temperatur- oder Konzentrationsgefälle zwischen den Strömen besteht, ist es (im Idealfall) möglich, nahezu die gesamte Wärme- oder Stoffbelastung von einem Strom auf den anderen zu übertragen. Dies ist insbesondere in der Trenntechnik und in der Wärmerückgewinnung von großer Bedeutung. Das Verfahren wurde von Werner von Siemens 1857 formuliert und von Carl von Linde 1895 erstmals großtechnisch genutzt.

Damit sind der Konzentration- bzw. der Druckunterschied in den Kanälen auch vermeidbar. In Abbildung 1.7 wird eine Vorstellung der Gaskonzentrationen in der Zelle im Einsatz von Gegenstromprinzip dargestellt.

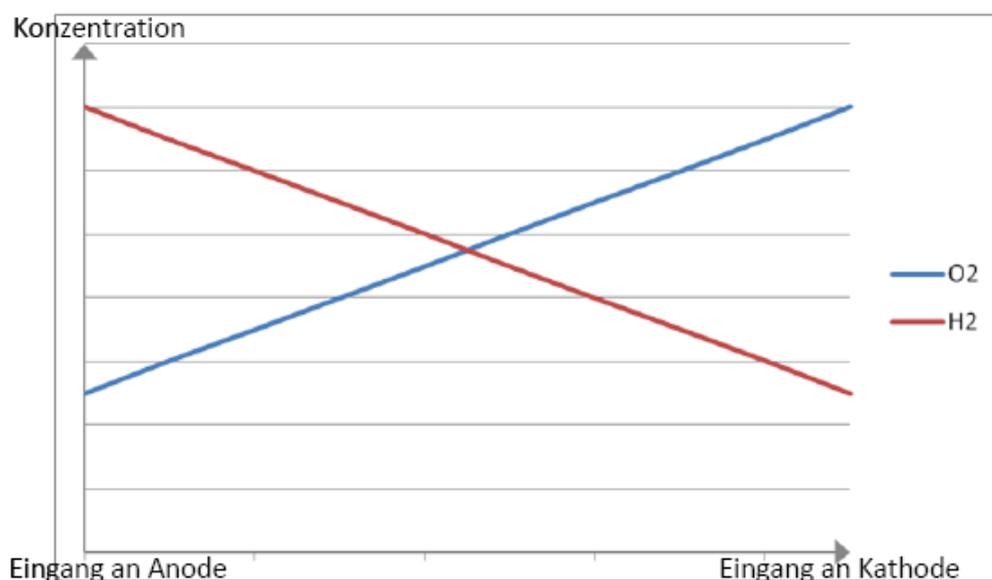


Abbildung 1.7: Gaskonzentration im Gegenstrombetrieb

1.8 Standardisierte Messung

In Tabelle 1-1 werden alle Inputparameter gelistet, die im stationären Brennstoffzellenbetrieb überwacht werden müssen. Die Werte von „Control accuracy“ und „Sample rate“ wurden empirisch bestimmt. Es ist meist schwierig, die vorgegebene Genauigkeit einzuhalten, und wichtig, die unvermeidlichen Fehler aufzuzeichnen (vgl. [10]).

In Tabelle 1-2 sind die Outputparameter der Brennstoffzelle angeführt.

Tabelle 1-1: Stationärer Testinput

Input	Range/Value	Control accuracy	Sample rate
X_{H_2}	H_2 ¹	+0/-0.001% H_2	-
X_{O_2}	air or pure O_2 ²	$\pm 1\% O_2$	-
P_{ox}	ambient to 300 kPa	$\pm 2\%$	1 Hz
P_{fuel} ³	ambient to 300 kPa	$\pm 2\%$	1 Hz
RH_{ox} ⁸	0 to 100 % ⁴	$\pm 5\% FS$	$\geq 1 Hz$
RH_{fuel}	0 to 100 % ⁹	$\pm 5\% FS$	$\geq 1 Hz$
λ_{ox}	2 to 3 (dimensionless)	-	-
λ_{fuel}	2 to 3 (dimensionless)	-	-
T_c	T_{amb} to 80 °C	$\pm 2\text{ °C}$	1 Hz

Tabelle 1-2: Testoutput

Output	Measurement uncertainty	Sample rate
P	Calculated	-
V	$\pm 0.5\% FS$	$\geq 1 Hz$

Aus der Messung sind Typ, Geometrie und Größe der Einzelzelle nicht erkenntlich. Deshalb müssen die verwendeten Materialien, Design, Geometrie

¹ To be defined (composition)

² To be defined in the test report (laboratory or synthetic air with its composition(RH, particle size and composition for instance)

³ Please state in the test report which option was selected, whether the cell inlet pressure or the cell outlet pressure is controlled to be constant.

⁴ The method to humidify the reactants is not imposed by the test module. However, they have to be described in the test report as the corresponding inputs (for example the temperatures of the water and of the lines in the case of bubblers or the water flow rates in the case of injectors) – The dew points corresponding to the relative humidity of the gases should also be given in the test report (calculated or measured if humidity sensors are available at the gases inlets).

und Größe der MEA (membrane-electrolyte-assembly) bzw. der BPP (bipolar plate) extra mitaufgezeichnet werden. Das Messsystem besteht aus dem Gasversorgungssystem, aus der elektrischen Isolierung und aus dem Temperaturmesssystem. Das System wird mittels eines Computers geregelt, der auch für die Datensammlung verwendet wird. In Abbildung 1.8 wird ein typisches Testsetup dargestellt (vgl. [11]).

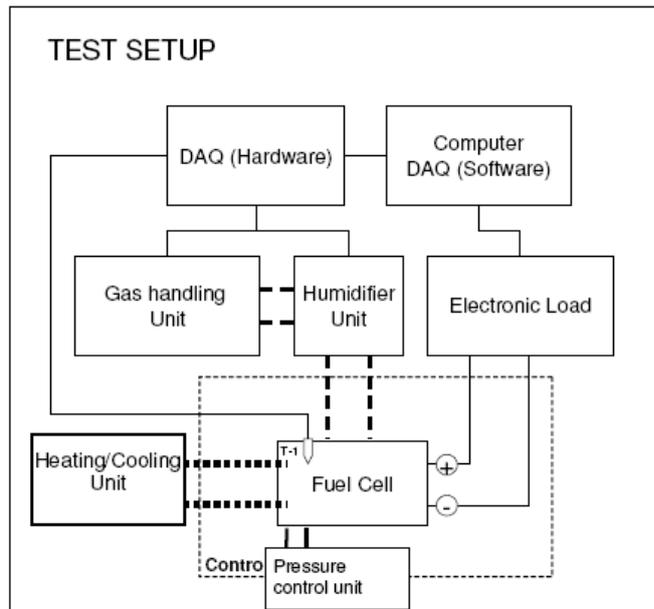


Abbildung 1.8: Typische Umgebung von Teststand für Brennstoffzelle

In Tabelle 1-3 sind die für die jeweilig notwendigen Sensoren gültigen Spezifikationen tabelliert (vgl. [11]).

Tabelle 1-3: Systemeinrichtung mit Spezifikationen

Sensor	Specification
Oxidant Gas back pressure sensor	Pressure ambient to 500 kPa for the considered range of Oxidant flow rates
Fuel Gas back pressure sensor	Pressure ambient to 500 kPa for the considered range of Fuel flow rates
Oxidant Gas flow meter	Flow rates for the considered range of current
Fuel Gas flow meter	Flow rates for the considered range of current
Oxidant Gas humidification device	Temperatur 25 to 90 °C, RH 0 to 100 %
Fuel Gas humidification device	Temperatur 25 to 90 °C, RH 0 to 100 %

Sensor	Specification
Cell Temperature sensor ⁵	Temperature ambient to 100 °C
Cell heating/cooling devices	Temperature ambient to 100 °C
Electronic Load	Max current reachable at $1.2 > U > 0$ V – Possible galvanostatic mode
Control and measurement device (DAQ hardware and software and computer)	The capacity of the data acquisition system has to be sufficient to record all test variables with the sample rates defined

1.8.1 Testablauf

Der wichtigste Faktor ist, dass die Zellspannung am Anfang der Messung stabil sein muss, da sonst kein stationärer Zustand herrscht. Das Kriterium der Stabilität basiert auf der Zellspannung, die in einem bestimmten Zeitraum gemessen wird. Die Abweichung der offenen Zellspannung darf maximal ± 5 mV im Vergleich zur Spannung der letzten Messung sein.

Erster Schritt: Konditionierung der Brennstoffzelle

Die Konditionierung hat den Sinn, die Messwerte vergleichbar zu machen. Dies geschieht hauptsächlich durch ein Anpassen der MEA-Befeuchtung. Die Stabilisierung der Zellkondition ist der erste Schritt. Die Konditionierung der Brennstoffzelle kann auf verschiedenen Arten erfolgen (vgl. [11]):

- Prozedur laut Hersteller der Brennstoffzelle
- Prozedur laut Hersteller der Zellkomponenten
- Prozedur wie folgt:

Die Zelle wird galvanostatisch bei einer bestimmten Temperatur betrieben. Die Stromdichte soll dabei bis zu einem Wert von $0,1 \text{ A/cm}^2$ erhöht werden, während darauf geachtet wird, dass die Zellspannung größer als $0,5 \text{ V}$ bleibt. Die Stromdichte für die Konditionierung entspricht entweder dem maximalen Strom bei einer Zellspannung von $0,5 \text{ V}$ oder der Stromdichte, die durch die Messung untersucht wird. Der Konditionierungsprozess muss mindestens 24

⁵ The sensor for measuring the cell temperature (Type K thermocouples are recommended) should be located as close as possible to the MEA, at least in contact with the current collectors in contact with the electrodes.

Stunden vor dem Teststart mit einer maximalen Abweichung der Zellspannung von ± 5 mV im Vergleich zur Zellspannung der letzten Messung durchgeführt werden.

Zweiter Schnitt: Einstellen der Testbedingungen

Die Messung verläuft galvanostatisch mit einem bestimmten Stromprofil bei gegebener Temperatur und Gasflüssen. Durch die Eingabe einer Stromdichte (bezeichnet als i_{load} bei „On-Phase“) beginnt eine Messung. Eine entsprechende Spannung wird gegen die Zeit graphisch aufgetragen. Der erste Wert der Zellspannung bei i_{load} wird erst vermessen, wenn alle Zellparameter einen stabilen Wert erreicht haben. Die Ergebnisse, die durch diesen Prozedur erhalten werden, basieren teilweise auf diese Anfangswerte.

Dritter Schnitt: Messung der Test-Outputs

Während der Messung müssen die Zellkonditionen bzw. Betriebsparameter konstant (gemäß der „control accuracy“ in Tabelle 1-1) gehalten werden.

- Erste Polarisationskurve

Vor der Aufnahme der ersten Polarisationskurve soll die Spannung bei einer offenen Zellspannung mindestens 30 Sekunden konstant gehalten werden. Die Werte in der Tabelle 1-1 müssen eingehalten werden. Die Kurve wird bis zur maximalen Stromdichte oder bis zu einer Spannung von 0,3 V gemessen, um eine Zellschädigung zu vermeiden.

- On-Off Zyklen-Messung

Der Hauptzweck dieser Messung ist, die Veränderung der offenen Zellspannung und der Spannung bei einem Stromfluss in Abhängigkeit von der Zeit zu bestimmen. Nach der ersten Aufnahme der Polarisationskurve wird die Stromdichte wieder auf i_{load} eingestellt und bei einer „on“-Phase 15 Minuten lang gehalten.

Danach folgen die Zyklen folgendem Profil:

- „off“ Phase = 15 Minuten bei 0 A/cm^2
- „on“ Phase = 15 Minuten bei $i_{load} \text{ A/cm}^2$

Die Stromdichte soll in vier Schritten mit jeweils 10 Sekunden Dauer von 0 bis i_{load} erhöht werden:

1. $\frac{1}{4} i_{\text{load}} \text{ A/cm}^2$ für 10 Sekunden
2. $\frac{1}{2} i_{\text{load}} \text{ A/cm}^2$ für 10 Sekunden
3. $\frac{3}{4} i_{\text{load}} \text{ A/cm}^2$ für 10 Sekunden
4. $i_{\text{load}} \text{ A/cm}^2$ für 14 Minuten 30 Sekunden

Während der zwei Phasen sollen die Gasmengen folgendermaßen eingestellt werden:

„on“ Phase: tabelle

„off“ Phase: tabelle.

Die Dauer dieses Schritts hängt von dem Kriterium des Endes der Messung ab: Genauso wie bei der Polarisationskurve soll diese Messung bei einer Spannung von unter 0,3 V abgebrochen werden, da die Zelldegradation vermieden werden soll.

- Letzte Polarisationskurve
Die letzte Polarisationskurve darf erst nach der On-Off Zyklen-Messung aufgenommen werden. Der Vergleich dieser Kurve mit der ersten Kurve spielt für die Untersuchung des Grunds für die Zelldegradation eine Rolle, da der Leistungsverlust der Zelle quantitativ analysiert werden kann. Die Messung muss genauso wie bei der ersten Kurve bei einer Spannung von unter 0,3 V abgebrochen werden.
- Die schematische Darstellung in Abbildung 1.9 beschreibt die Entwicklung der Spannung von Startup bis zum Beginn der On-Off Zyklen-Messung (vgl. [10]).

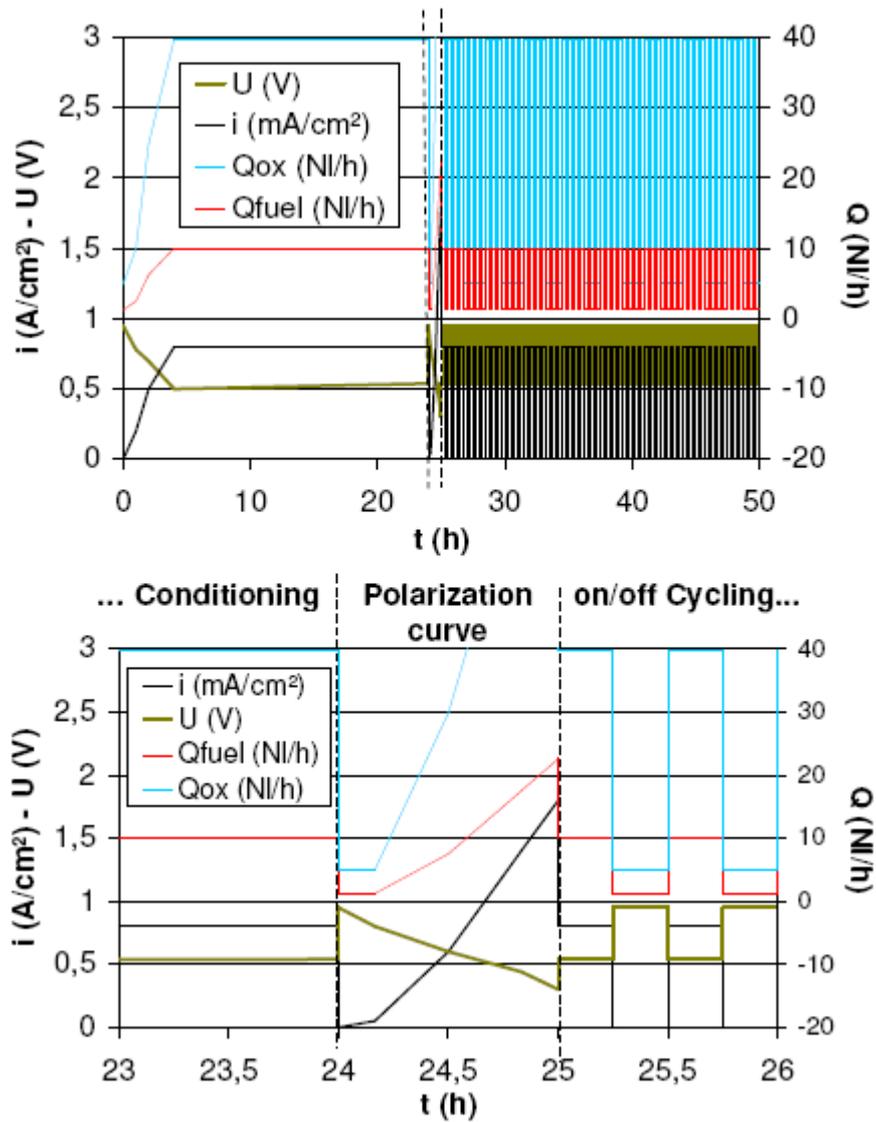


Abbildung 1.9: Beschreibung des On-Off-Schnellalterungstests: Das oben gezeigte Diagramm inkludiert den Startup Prozess, und das unten dargestellte Diagramm entspricht der Detaildarstellung mit dem Ende der Konditionierung, der Polarisationskurven und den On-Off Zyklen, wobei $i_{\text{load}} = 0,8 \text{ A/cm}^2$, $\lambda_{\text{fuel}} = 1,2$, $\lambda_{\text{ox}} = 2$ ist (vgl. [10]).

1.8.2 Analyse der Daten

Die Veränderung der Spannung mit der Zeit ist eine wichtige Erkenntnis dieser Messung. Die Leistungsdichte soll auch berechnet werden. Die Differenz der Spannung ΔV ist bei der offenen Zellspannung und nach der On-Off Zyklus-Messung auszurechnen, da die „performance progression rate“ (kann auch als „performance degradation rate“ bezeichnet werden) evaluiert werden muss (vgl. [11]):

- $$\frac{\Delta V_{OCV}}{dt} = \frac{(OCV_{\text{bei erster off Phase}} - OCV_{\text{bei letzter on Phase}})}{dt} \quad (29)$$

- $$\frac{\Delta V_{i_{load}}}{dt} = \frac{(V_{\text{bei } i_{load} \text{ bei erster on Phase}} - V_{\text{bei } i_{load} \text{ bei letzter on Phase}})}{dt} \quad (30)$$

Der Verlust der Spannung und der Leistung wird in % bei i_{load} durch die Gleichung (31) und Gleichung (32) berechnet:

- $$\frac{(V_{\text{bei } i_{load} \text{ bei erster on Phase}} - V_{\text{bei } i_{load} \text{ bei letzter on Phase}})}{V_{\text{bei } i_{load} \text{ bei erster on Phase}}} \quad (31)$$

- $$\frac{(P_{\text{bei } i_{load} \text{ bei erster on Phase}} - P_{\text{bei } i_{load} \text{ bei letzter on Phase}})}{P_{\text{bei } i_{load} \text{ bei erster on Phase}}} \quad (32)$$

Der Verlust der Stromdichte wird durch dieselben Art und Weise berechnet.

2. Aufbau der gradientenfreien Brennstoffzelle

2.1 Grundlagen

In letzter Zeit wird intensiv mit zahlreichen innovativen Entwicklungen an der optimalen Kanalform in den Bipolarplatten geforscht (vgl. [12]). Die Herausforderungen dafür sind:

- Minimierung der Überspannung
- Uniforme Verteilung der Reagenzgase über den gesamten Reaktionsbereich
- Hohe elektrische Leitfähigkeit
- Hohe mechanische Festigkeit zur Stapelintegrität
- Undurchlässigkeit der Reagenzgase (Vermeidung von cross-over)
- Korrosionsbeständigkeit
- Kostenvorteil
- Lange Lebensdauer
- Einfache Fertigungsweise

Typische Formen der Kanäle sind (vgl. [12]):

- Pin-type-flow-field (siehe Abbildung 2.1)
- Series-parallel-flow-field (siehe Abbildung 2.2)
- Serpentine-flow-field (siehe Abbildung 2.3)
- Integrated-flow-field
- Interdigitated-flow-field
- Flow-field Design aus Metall

Jede Modelle haben Vorteile und Nachteile. In dieser Arbeit wurde ein Modell von Series-parallel-flow-field eingesetzt, um den Konzentrationsgradienten des Gases in der Zelle zu minimieren (siehe Kapitel 1.7). Zum Vergleich dieses Modells mit anderen Typen wurden die Merkmale vom Pin-Typ, die vom Series-parallel-Typ und die vom Serpentine-Typ in Folgenden beschrieben.

Die Kanäle von Pin-type-flow-field kreuzen sich senkrecht bzw. kubisch auseinander. Daher sind die Gase in Serie und in Parallel entlang der Kanäle abgeleitet, deshalb ist der Druckabfall gering. Doch der Fluss in verschiedenen Richtungen verursacht einen Bereich, wo kein Gas fließt. Es gibt keine gleichmäßige Gasverteilung und dies hat eine ungenügende Wasserentfernung zur Folge. Diese Effekte führen zu einer niedrigeren Zelleistung. Zugleich bedingt der relativ kleine rezyklische Bereich eine niedrige Reynolds-Zahl und eine geringe Gaskonzentration. Dies führt auch zu einer schlechten Zellperformance.

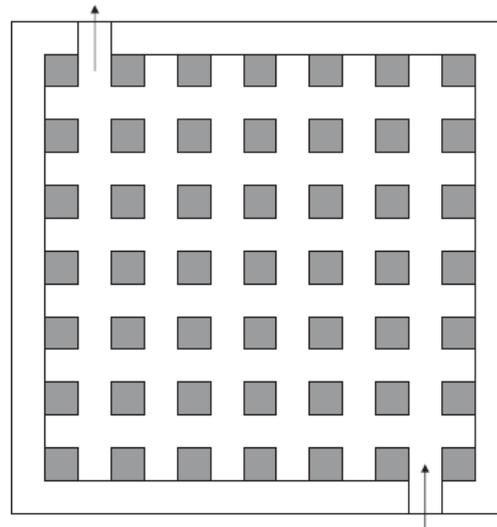


Abbildung 2.1: Pin-type-flow-field (vgl. [12])

Das Series-Parallel-flow-field hat getrennte und parallele Kanäle, die sowohl als Gaseingang und auch als Gasausgang funktioniert. Im normalen Fall, wenn Luft als Oxidant verwendet werden würde, käme es zu einer geringeren nicht beständigen Zellspannung aufgrund der schlechten Gasverteilung und des Wassermanagements. Je mehr Wasser im Flowfield ist, desto größer sind die Wassertropfen in den Kanälen. Die kontinuierliche Gasströmung hat unter anderen die Aufgabe, die Wassertropfen aus den Kanälen zu entfernen. Jedoch gibt es auch einige Kanäle, wo weniger bzw. gar kein Gas fließt.

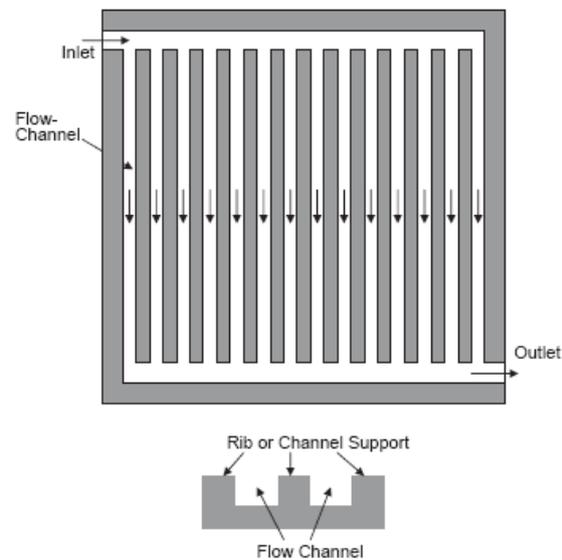


Abbildung 2.2: Series-parallel-flow-field (vgl. [12])

Aufgrund des Gasflusses entlang der dünnen Kanäle kommt es zur Druckabfall, der in jedem Kanal unterschiedlich sein kann. Beim Einsatz eines Brennstoffzellenstapels führt dieser Druckabfall zu einer ungleichmäßigen Gasverteilung in den einzelnen Zellen.

Die Qualität der Stegkontakte ist ebenfalls von hoher Bedeutung. Der lokale Kontakt hängt stark von der Stegbreite und dem mechanischen Druck ab. Die Schädigungsvorgänge hängen auch mit dem elektrischen Kontakt der Stege zusammen.

Eine andere Möglichkeit zur Vermeidung der hier erwähnten

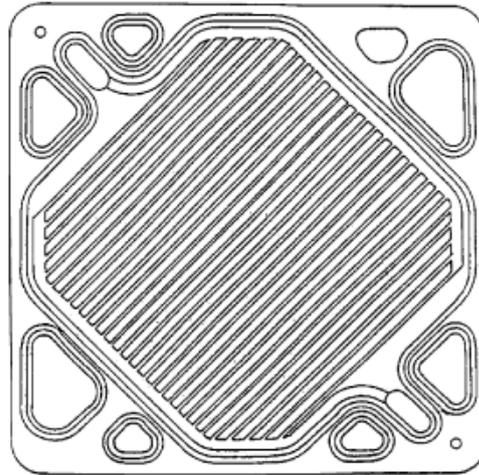


Abbildung 2.3: Single serpentine flow channel (vgl. [12])

Probleme von Series-Parallel-flow-field ist das serpentine-Modell (siehe

Abbildung 2.3). Die Kanäle verlaufen dabei geradeaus nebeneinander und ändern an den Ecken der Platte ihre Richtung. In diesem Modell ist der Gas-Cross-Over möglich. Im Wesentlichen sind sowohl gleiche als auch gegensätzliche Gasflussrichtungen vorhanden. Dadurch ist die Gasverteilung besser. In der Praxis fällt der Druck innerhalb der Kanäle wegen des Cross-Over und der langen Kanäle ab. Zudem kommen Konzentrationsgradienten der Gase vom Eingang bis zum Ausgang vor. Darüber hinaus verstopfen flüssige Wassertropfen die Kanäle, da sich alle Tropfen in einem Kanal sammeln.

2.2 Motivation zur Entwicklung der neuen Bipolarplatten

Vor dem Beginn dieser Masterarbeit wurde eine Messung der Brennstoffzelle mit einer Bipolarplatte, wie sie in Abbildung 2.4 dargestellt ist, durchgeführt. Die Bedingungen der Messung werden in der Tabelle 2-1 aufgelistet.

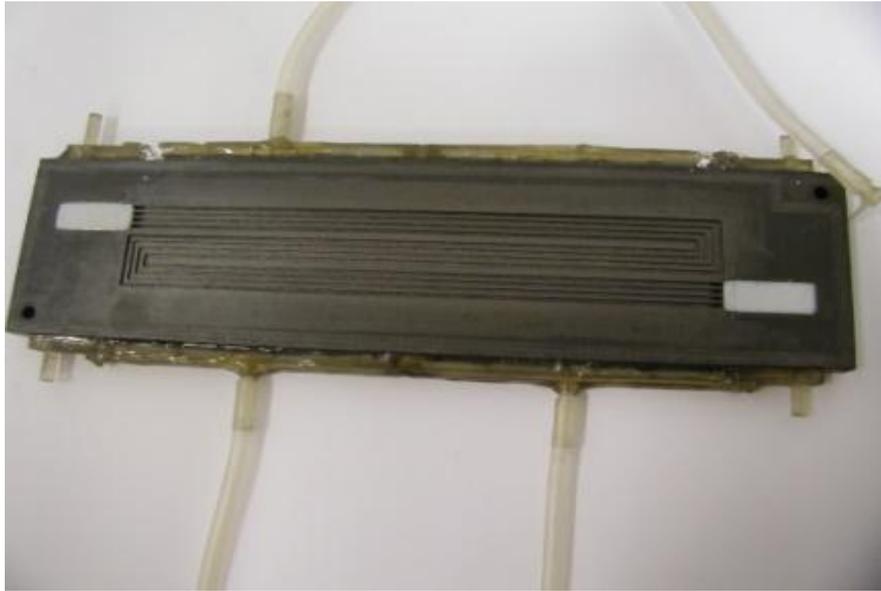


Abbildung 2.4: eine Bipolarplatte für ehemalige Messung

Tabelle 2-1: Parameter der Bipolarplatte in Abbildung 2.4 und Bedingungen der Messung

	Anode	Kathode
Kanalbreite	0,5 mm	0,75 mm
Kanaltiefe	1,5 mm	1,5 mm
Stegbreite	1 mm	0.75 mm
Anzahl der Kanäle	13	13
Strömungsgeschwindigkeit	210 ml/min	530 ml/min
Strömungsgeschwindigkeit (90%)	2100 ml/min	5300 ml/min
Breite des Strömungsfeldes	19,5 mm	19,5 mm
Querschnitt der Kanäle	9,75 mm ²	14,63mm ²
Strömungsgeschwindigkeit	2154 cm/min 21539 cm/min (90%)	3623 cm/min 36227 cm/min (90%)

Beim Auseinanderbau erkannte man, dass die Dichtung in die Kanäle gedrückt wurde und somit den Gaszufluss zur Reaktionsfläche verhinderte. Die MEA (membrane-elektrolyte-assembly) wölbte sich (siehe Abbildung 2.5), und die äußere Dichtung der Anodenseite war im rechten unteren Eck über die Kanäle gelegt (siehe Abbildung 2.6). Somit konnten die Gase nicht zur Reaktionsfläche kommen.



Abbildung 2.5: Gewölbte MEA nach der Messung mit Verwendung der BPP aus Abbildung 2.4

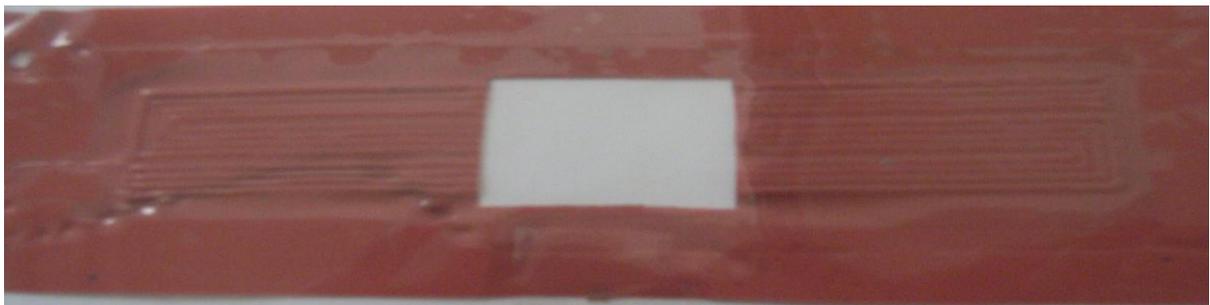


Abbildung 2.6: Dichtung nach der Messung mit Verwendung aus Abbildung 2.4

Um den Druck gleichmäßig auf die MEA zu verteilen, sollte nun die MEA und die Gasdiffusionsschichten in der Größe des Strömungsfeldes ausgeschnitten werden ($3,2 \text{ cm} \times 13 \text{ cm}$). Diese Bestandteile wurden zwischen die Dichtungen eingebracht. $6,9 \text{ cm}^2$ Reaktionsfläche standen zur Verfügung.

Die Zelle mit neuem Einbau wurde vermessen. Es strömte jedoch beidseitig an der Breitseite der Bipolarplatten Wasserstoff heraus. Beim Öffnen der Zelle erkannte man, dass die MEA komplett gewölbt war. Die hohe Zelltemperatur oder die Reaktionswärme waren der wahrscheinliche Grund dafür.

Die Masterarbeit ging von dem Zweck der Vermeidung dieses Problems aus. Zur Lösung dieses Problems wurden Teflonplatten auf die Kanäle gelegt (siehe Abbildung 2.13).

2.3 Bestandteile der gradientfreien Brennstoffzelle

Die Bestandteile unserer Brennstoffzelle waren:

- Membrane elektrolyte assembly (MEA)
- Dichtung
- Gasdiffusionsschicht (GDL)
- Bipolarplatte
- Stromabnehmer
- Teflonplatte
- Endplatte
- Gasanschluss
- Schrauben und Tellerfedern

Im Folgenden werden die Vorbereitungsarten und die Rolle der einzelnen Komponente beschrieben.

2.3.1 Membrane-electrolyte-assembly (MEA)

Laut Literatur (vgl. [5]) besteht die MEA aus einer ca. 0,1 mm dicken Elektrolytfolie, welche eine hohe Protonenleitfähigkeit aufweist. Um einen optimalen Betrieb zu gewährleisten, ist ein Wassergehalt zwischen 20 und 40 Gewicht % erforderlich. Die Leitfähigkeit beträgt ca. 0,1 S/cm. In dieser Masterarbeit wird eine MEA „Gore 5620“ eingesetzt. Die Platin-Beladung ist 0,4 mg/cm² auf der Anodenseite und 0,6 mg/cm² auf der Kathodenseite.

Die MEA muss folgende Kriterien erfüllen (vgl. [5]):

- Protonenleitung
- Undurchlässigkeit für Elektronen
- 20-200 µm Dicke zum Zweck des geringeren ohmschen Verlusts
- Ausreichende chemischen bzw. mechanischen Stabilität
- Verhinderung des Kurzschlusses zwischen Elektroden

Typischerweise besteht die Membran aus Fluoropolymer-copolymer (perfluoroethylene schwefelsäure:PFSA), die auf sulfonisiertem Tetrafluoroethylen (PTFE) basiert. Sie ist chemisch und mechanisch stabil, und zeichnet sich durch eine hohe Protonenleitfähigkeit aus. Mit Hilfe der sulfonisierten Endgruppen gewährleistet PFSA Hydrophobität und führt zur Protonenleitfähigkeit der Membran. Zur Aufrechterhaltung einer hohen

Protonenleitfähigkeit bzw. zur Verhinderung der Degradation der Membran ist die kontinuierliche Befeuchtung der Membran erforderlich (vgl. [5]).

2.3.2 Dichtung

Die Dichtungen werden in den Größen, wie sie in Tabelle 2-2 angeführt sind, geschnitten. Die Dichtungen werden auf die unten beschriebene Art und Weise vorbereitet:

Gerät:

Elcometer 4340 (siehe Abbildung 2.7)
Automatic Film Applicator

Verwendete Chemikalien:

ELASTOSIL RT 622 A und B,
WACKER SILICONES
Chargen – Nr.:SR75883
Darwin Vertriebs – GmbH



Abbildung 2.7: Elcometer 4340

Zur Herstellung der Dichtung wurden 17,0 g Komponente A (Silicon) und 1,9 g Komponente B (Vernetzungskatalysator) (Verhältnis - 9:1) eingewogen und gleich danach vorsichtig vermischt, da die Entstehung der Luftblasen während der Mischung vermieden werden musste. Die Temperatur der Ziehfläche betrug ca. 58°C. Bei einer Einstellung der Schrauben auf 32 µm erhält man erfahrungsgemäß eine Dichtung mit der Dicke von 19 µm nach dem Austrocknen.

Tabelle 2-2: Auslegung der Dichtung

Größe der Dichtung	180 mm × 50 mm
Größe des Reaktionsfensters	30 mm × 23 mm
Reaktionsfläche	6,9 cm ²
Dicke der Dichtung	0,19 µm

2.3.3 Gasdiffusionsschicht (eng. GDL)

Zwischen der Aktivfläche der Elektroden und den Kanälen an den Bipolarplatten liegt eine poröse dünne GDL, um die Gasverteilung auf die MEA zu optimieren. Für die gleichmäßige Gasverteilung und eine hohe elektrische Leitfähigkeit wird ein poröses Kohlenstoffpapier eingesetzt, dessen eine Seite mit graphitisiertem Kohlenstoff beladen ist. Diese Seite wird auf der Seite der MEA eingelegt, und die andere Seite hat Kontakt zu den Bipolarplatten. Somit erhält man sowohl eine gute Gasverteilung, eine hohe Elektronenleitfähigkeit als auch einen guten Abtransport des flüssigen Wassers.

In dieser Arbeit wurde die „GDL 35 BC“ der Firma SGL Group verwendet. In Tabelle 2-3 sind die physikalischen Eigenschaften dieser GDL tabelliert.

Tabelle 2-3: Eigenschaften von GDL 35 BC

Eigenschaften	Messwert	Streuung (2 sigma)	LSL ⁶	USL ⁷
Dicke	347 μm	± 5	300	350
Flächengewicht	101,9 g/m^2	$\pm 2,4$	100	120
Luftdurchlässigkeit	1,0 $\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \text{ s})$	$\pm 0,3$	0,5	2,5

2.3.4 Aufbau der Aktivschicht

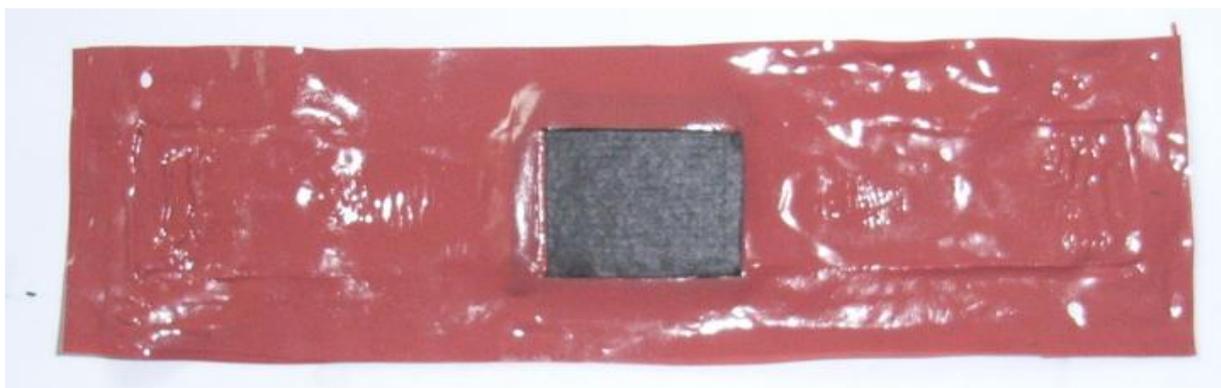


Abbildung 2.8: Aktivschicht mit Dichtungen

⁶ LSL ist eine Abkürzung von „Lower Specification Limit“. Es bedeutet ein minimales Ausmaß, in dem der Wert akzeptable ist.

⁷ USL ist eine Abkürzung von „Upper Specification Limit“. Es bedeutet ein maximales Ausmaß, in dem der Wert akzeptable ist.

Zunächst wird eine MEA in der Größe von 2,3 cm × 3 cm ausgeschnitten, dann wird sie zwischen zwei Dichtungen gelegt. Anschließend wird beidseitig in das Fenster der Dichtungen (2,3 cm × 3 cm) eine GDL aufgebracht (siehe Abbildung 2.8).

2.3.5 Bipolarplatte (BPP)

Die Bipolarplatte, die auch als Strömungsfeldplatte bezeichnet wird, spielt für den Betrieb der Brennstoffzelle eine wichtige Rolle. Grundsätzlich ist die Bipolarplatte für die Gaszufuhr und für die Gasabfuhr verantwortlich. Sie hat auch die Aufgabe, zwei Fluide zu separieren. Sie muss elektrisch leitfähig und wärmeleitfähig sein und muss das flüssige Wasser aus den Kanälen abtransportieren können. Die Platte muss mechanisch bzw. chemisch beständig sein (vgl. [5]). Die Bipolarplatten, die in dieser Arbeit verwendet wurden, bestehen aus Kohlenstoffplatten, in welcher die in Tabelle 2.5 – Tabelle 2.8 beschriebenen Kanäle eingefräst wurden. Das Material für die Bipolarplatten ist phenolisches Harz- das sogenannte „BBP4“. Die Materialeigenschaften dieser Platte sind in der Tabelle 2-4 angeführt:

Tabelle 2-4: Eigenschaften von phenolischem Harz (BBP4)

Eigenschaften [Einheit]	Wert
Rohdichte [g/cm ³]	1,97
Biegefestigkeit [N/mm ²]	40
E-Modul [N/mm ²]	14,000
Druckfestigkeit [N/mm ²]	76
Wärmefestigkeit [W/m.K] ⁸	20
Wärmeausdehnungskoeffizient [1/K.10 ⁻⁶] ⁹	3,2
Spezifischer elektrischer Widerstand [μΩm] ⁹	50
Spezifischer elektrischer Widerstand [μΩm] ^{8, 10}	240
Elektrischer Widerstand [μΩcm ²] ^{8, 11}	5
Permeabilitätskoeffizient(Luft) [cm ² /s] ^{8, 12}	5·10 ⁻⁶
Empfohlene max. Betriebstemperatur [°C]	<=180

⁸ Eigenschaft senkrecht zur Plattenebene

⁹ Eigenschaft in der Plattenebene

¹⁰ mit 7.0 N/mm² gemessen

¹¹ Durchgangswiderstand einer 2,0 mm Standardplatte gemessen mit 1,0 N/mm² Flächenpressung zwischen zwei Lagen GDL(Typische Flächenpressung in einem Brennstoffzelle Stack

¹² Gemessen mit einer 2.0 mm Standardplatte bei 25 °C und i bar Druckdifferenz gemäß DIN 51935

Die Reagenzgase werden jeweils durch diese Kanäle eingeleitet und kommen in der Aktivfläche an. Wasserstoff fließt in die Kanäle auf die Anodenseite, und Luft in die Kanäle der Kathodenseite.

Ein Ziel dieser Masterarbeit liegt darin, den Einfluss der Kanalgeometrie auf die Zelleistung zu untersuchen. Die Form der Kanäle der Anoden- und Kathodenseite sind verantwortlich für die Gasverteilung, für die Ableitung des Produktwassers und beeinflussen die Strom-Spannungskennlinie (vgl. [13]). Dafür soll ein optimales Design gefunden werden. Die gewählte Geometrie in dieser Arbeit ist ein Series-parallel-Typ zwischen dem Eingang und dem Ausgang der Gase (siehe Abbildung 2.9 – 2.12). Die Kanalbreite und die Anzahl der Kanäle sind von Zelle V1 zu Zelle V2 bzw. von Anode zu Kathode unterschiedlich. Die Parameter der einzelnen Platten sind in Tabelle 2-5 – 2-8 gelistet. Die Aktivfläche der BPP beträgt $6,9 \text{ cm}^2$ für alle Platten - das entspricht der Fläche des Reaktionsfensters in der Dichtung.

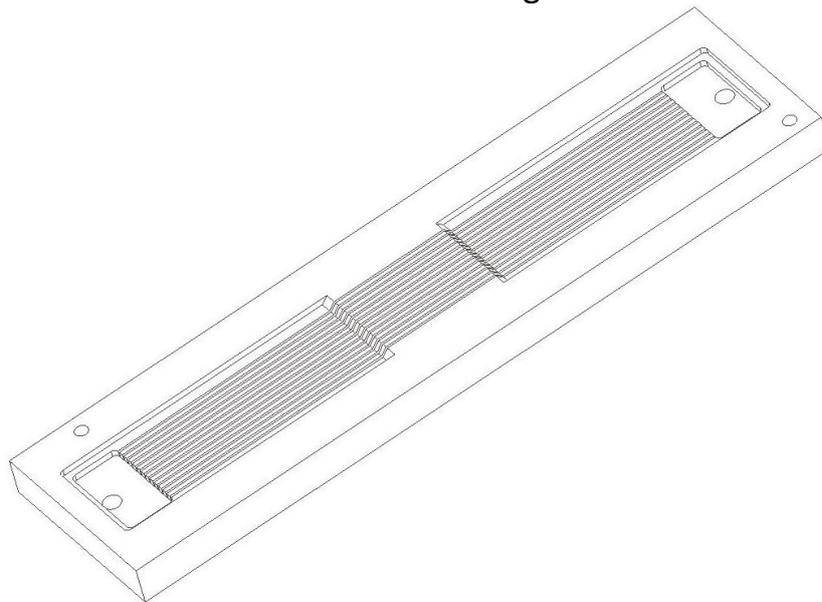


Abbildung 2.9: Anode V1

Tabelle 2-5: Parameter von Anode V1

Anzahl der Kanäle	13
Kanalbreite	0,5 mm
Kanaltiefe	1,5 mm
Stegbreite	1 mm
Dicke der Kohlenstoffplatte	9 mm
Länge der Kanäle	152 mm

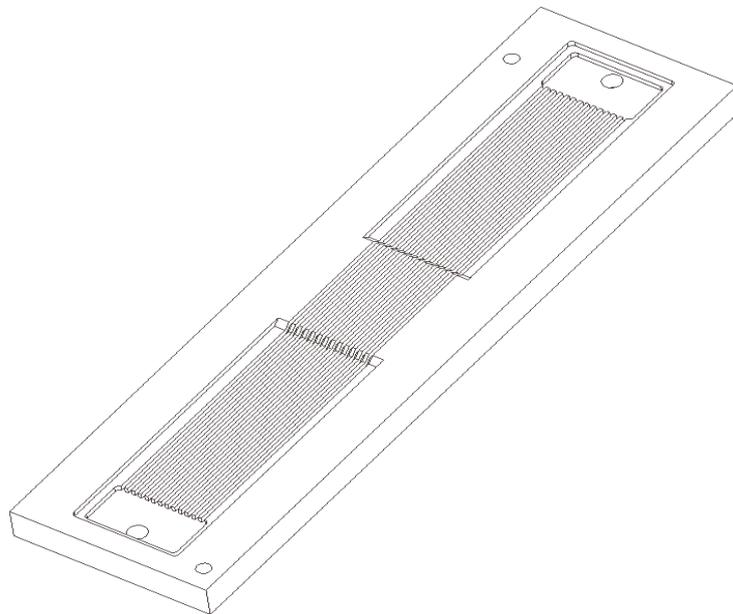


Abbildung 2.10: Kathode V1

Tabelle 2-6: Parameter von Kathode V1

Anzahl der Kanäle	13
Kanalbreite	0,75 mm
Kanaltiefe	1,5 mm
Stegbreite	0,75 mm
Dicke der Kohlenstoffplatte	9 mm
Länge der Kanäle	152 mm

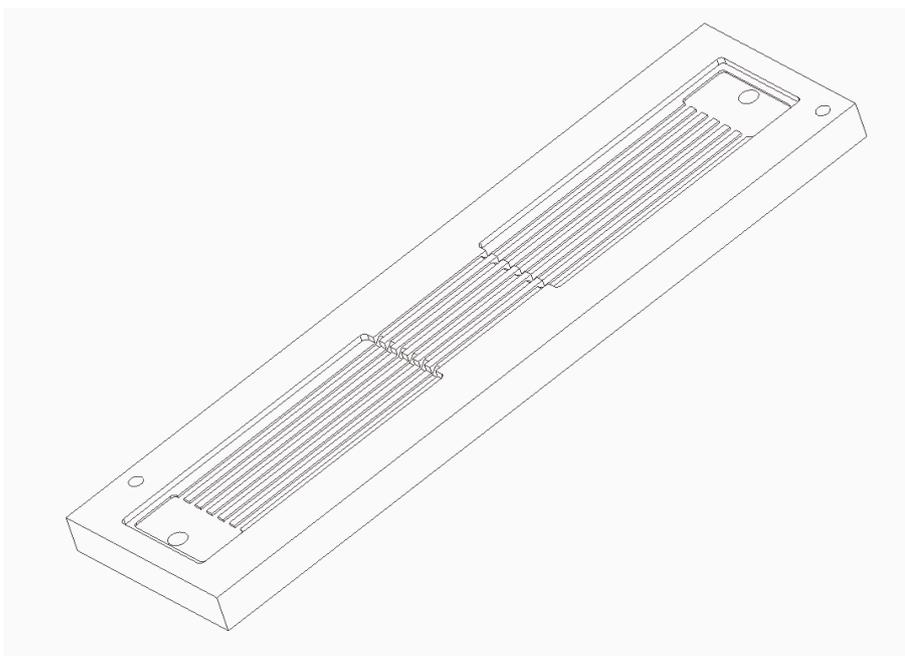


Abbildung 2.11: Anode V2

Tabelle 2-7: Parameter von Anode V2

Anzahl der Kanäle	6
Kanalbreite	1,7 mm
Kanaltiefe	0,5 mm
Stegbreite	1,6 mm
Dicke der Kohlenstoffplatte	9 mm
Länge der Kanäle	152 mm

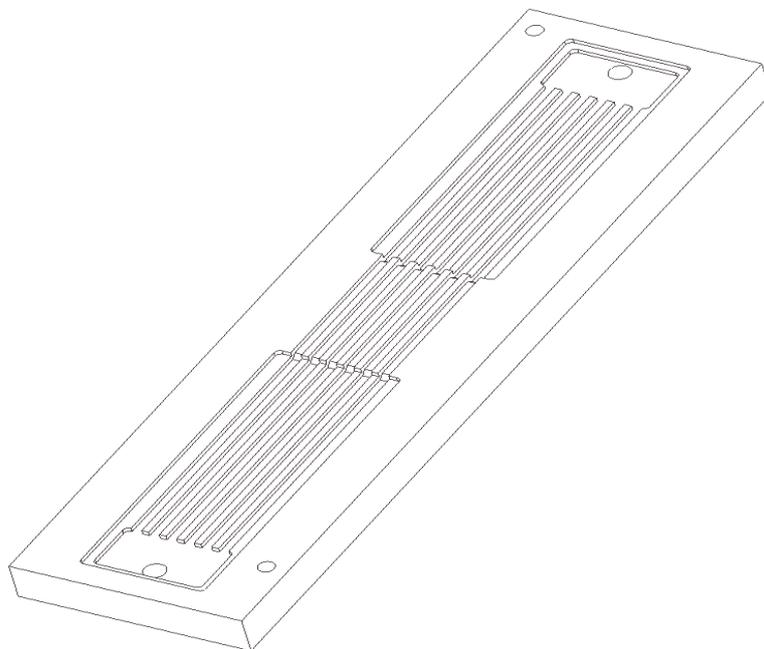


Abbildung 2.12: Kathode V2

Tabelle 2-8: Parameter von Kathode V2

Anzahl der Kanäle	6
Kanalbreite	2 mm
Kanaltiefe	1 mm
Stegbreite	1,3 mm
Dicke der Kohlenstoffplatte	9 mm
Länge der Kanäle	152 mm

Um ein Verstopfen der Kanäle durch das Hineindrücken der Dichtung zu verhindern, wurden zwei Stücke von Teflonplatten in die Vertiefung der BPP eingelegt (siehe Abbildung 2.13):

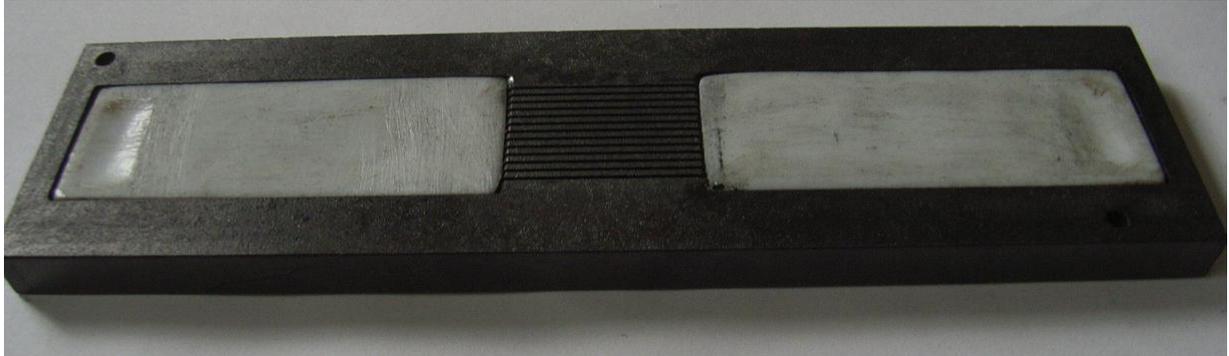


Abbildung 2.13: Teflonplatte auf BPP von Anode V1

2.3.6 Stromabnehmerplatte



Abbildung 2.14: Stromabnehmerplatte

Die Stromabnehmerplatte ist eine Vorrichtung zur Abnahme der elektrischer Energie von der PEMFC zum Verbraucher (vgl. [5]). Sie besteht aus vergoldetem Kupfer und wird auf der Außenseite der Bipolarplatte positioniert. Eine Teflonplatte isoliert die Stromabnehmerplatte zur Endplatte.

2.3.7 Endplatte

Die Endplatte besteht aus Aluminium und ist für die mechanische Stabilität der Brennstoffzelle, für die Temperaturregelung und zur Aufbringung des Anpressdruckes verantwortlich (vgl. [5]). Für die Temperaturregelung sind 8 Bohrungen ausgeführt durch die mittels eines Temperaturregelgerätes der Firma „Julabo“ Warmwasser gepumpt wird.

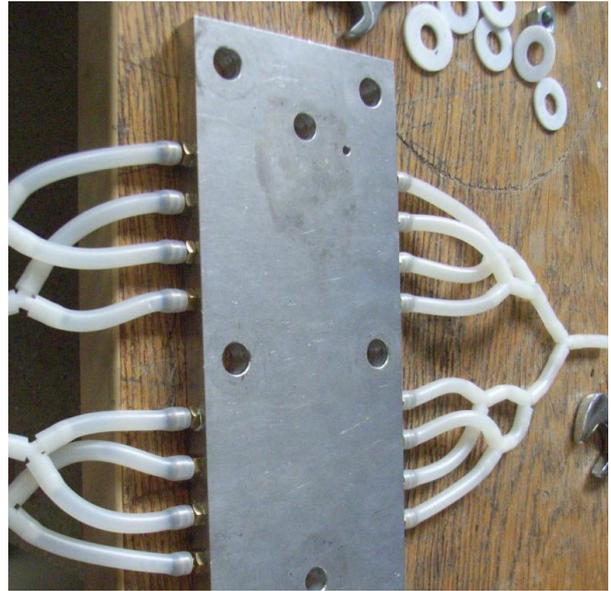


Abbildung 2.15: Endplatte mit Schläuchen zum „Julabo“.

Die zusammengebaute Zelle wird in Abbildung 2.16, und die Explosionszeichnung wird in Abbildung 2.17 dargestellt:

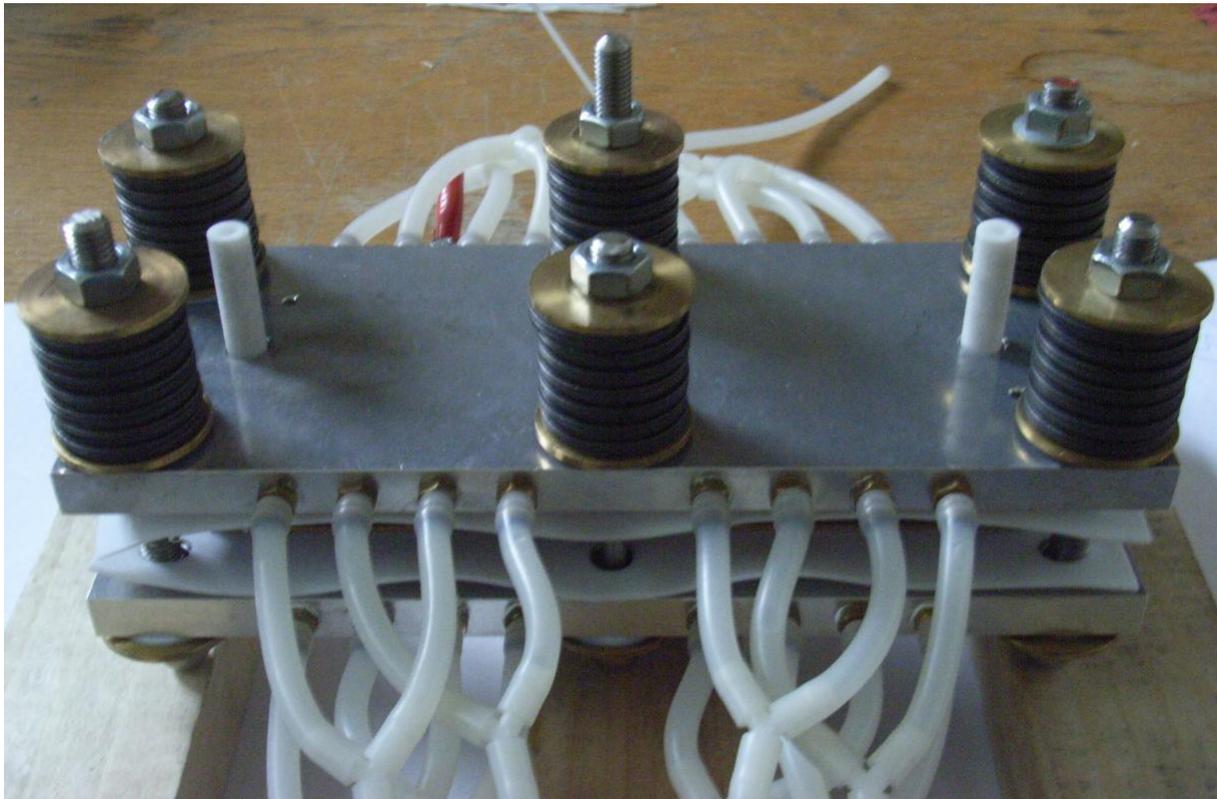


Abbildung 2.16: Die zusammengebaute Brennstoffzelle

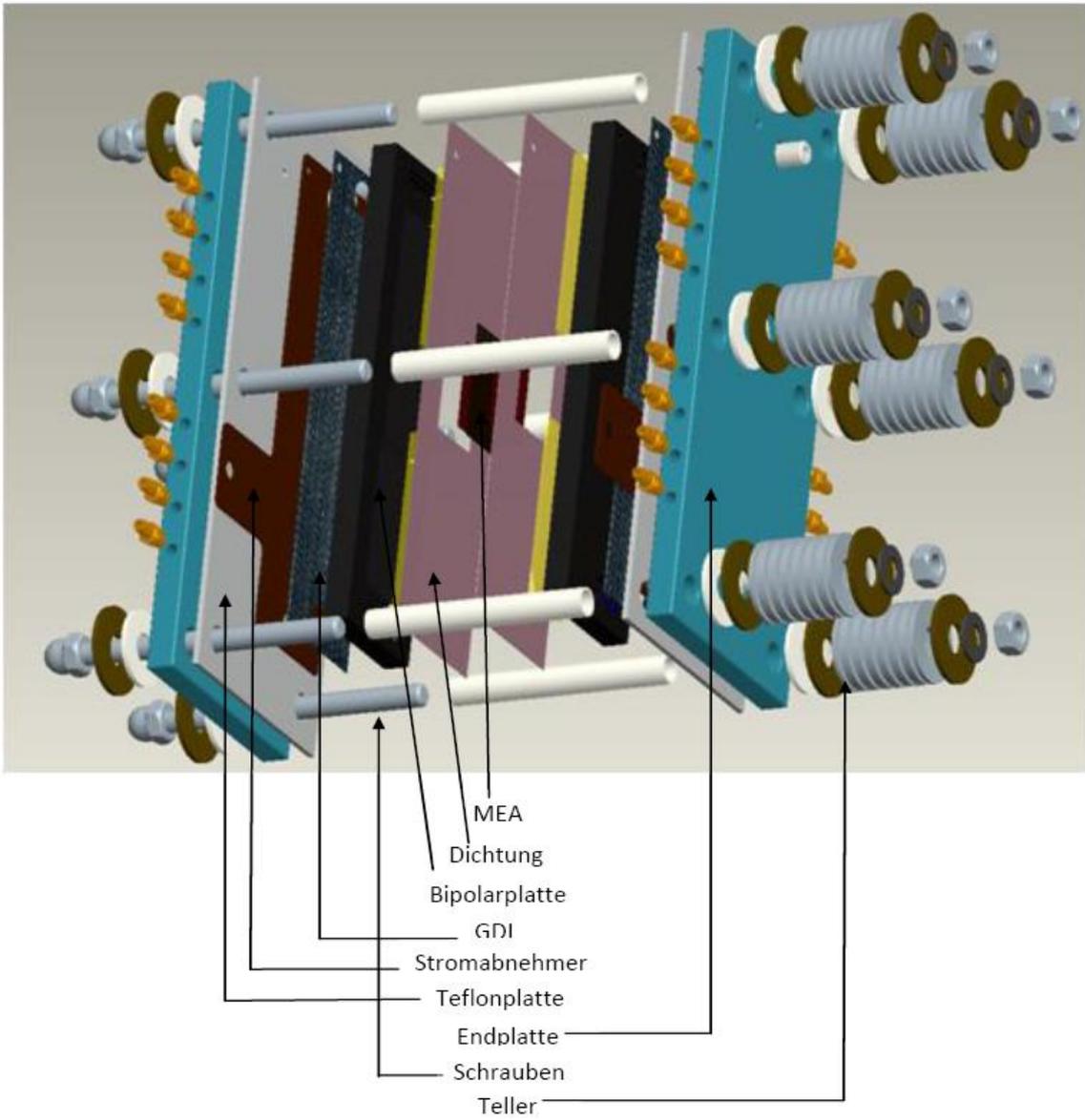


Abbildung 2.17: Explosionszeichnung der Brennstoffzelle

3. Aufbau des Teststands

Zur Analyse unserer Brennstoffzelle wurde ein Teststand (siehe Abbildung 3.1) aufgebaut. Damit lassen sich die Betriebsparameter vollautomatisch regeln. In diesem Kapitel werden der Teststand und dessen Komponenten beschrieben, danach wird die Steuerungstechnik erläutert.

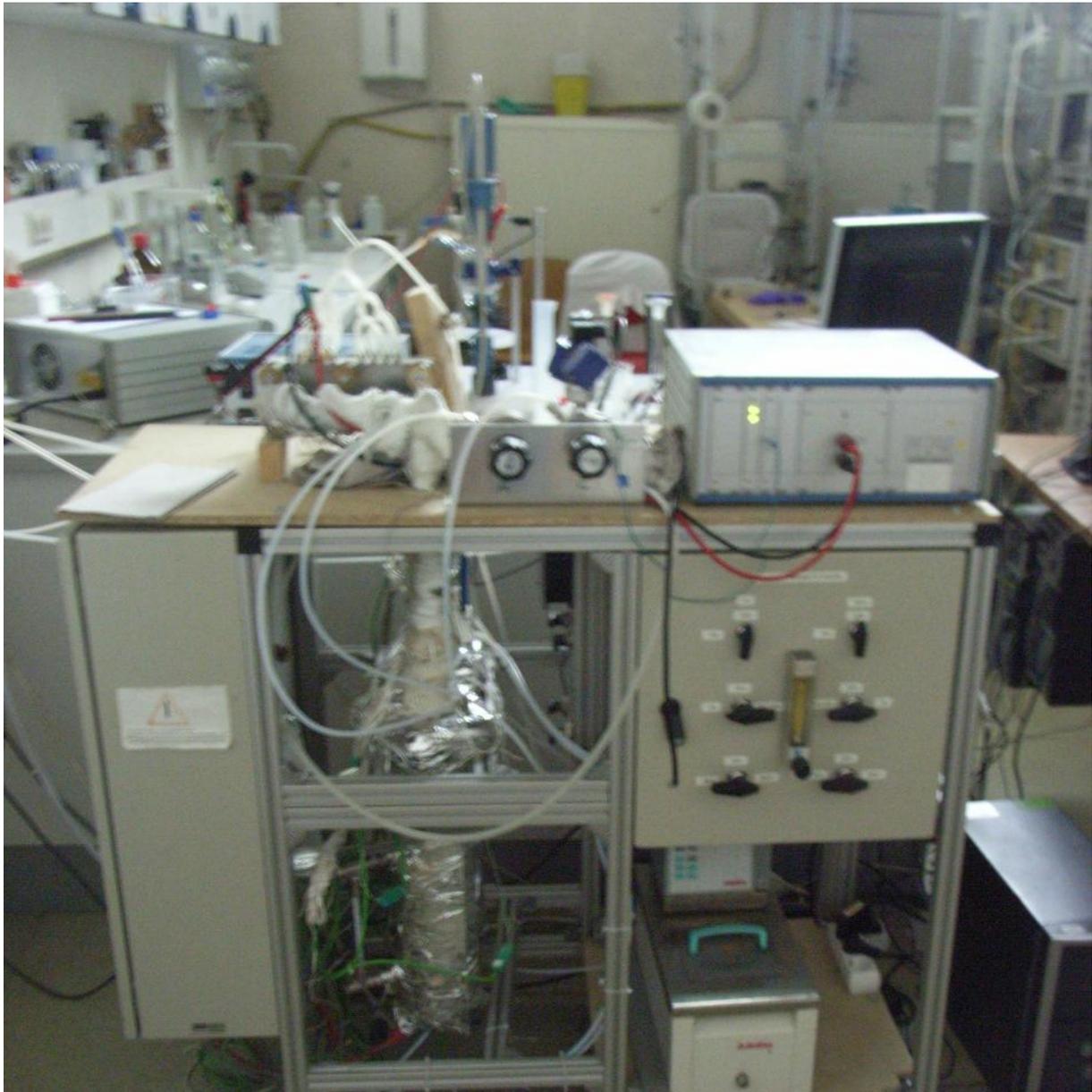


Abbildung 3.1: Teststand

3.1 Aufbau des Teststands

Die Einzelzelle wird mit dem Teststand vermessen. Die Zelle wird an einen Potentiostat und an einen Galvanostat angeschlossen. Somit ist es möglich, die Zelle mit unterschiedlichen Methoden elektrochemisch zu charakterisieren. Das Anschlusskabel der Anodenseite wird üblicherweise „Rot“ und das der Kathodenseite wird „Schwarz“ gekennzeichnet.

3.1.1 Gasmischstation

Für die Messung braucht man Wasserstoff als Brenngas und Luft als Oxidationsmittel. Stickstoff wird zum Spülen verwendet, um nach dem Anschließen den Luftsauerstoff aus der Anodenseite zu entfernen. Aus Sicherheitsgründen wird jedes Gas mit einem Magnetventil geschaltet. Im Fall des Stromausfalles wird Stickstoff mit einem Massenfluss von max. 1200 ml/min durch die Anodenseite der Brennstoffzelle geleitet. Der maximale Wasserstofffluss beträgt 2100 ml/min. Der Teststand ist mit Mass-Flow-Controllern ausgestattet. Diese haben Aufgaben, den Massenfluss der eingeleiteten Gase zu regeln. Zusätzlich ist ein Anoden-Kathoden-Tausch möglich. Die Gase können entweder trocken oder befeuchtet eingeleitet werden. Dies wird mit der Stellung von Kugelventilen gewählt.

Der Gasflussplan ist in Abbildung 3.2 dargestellt:

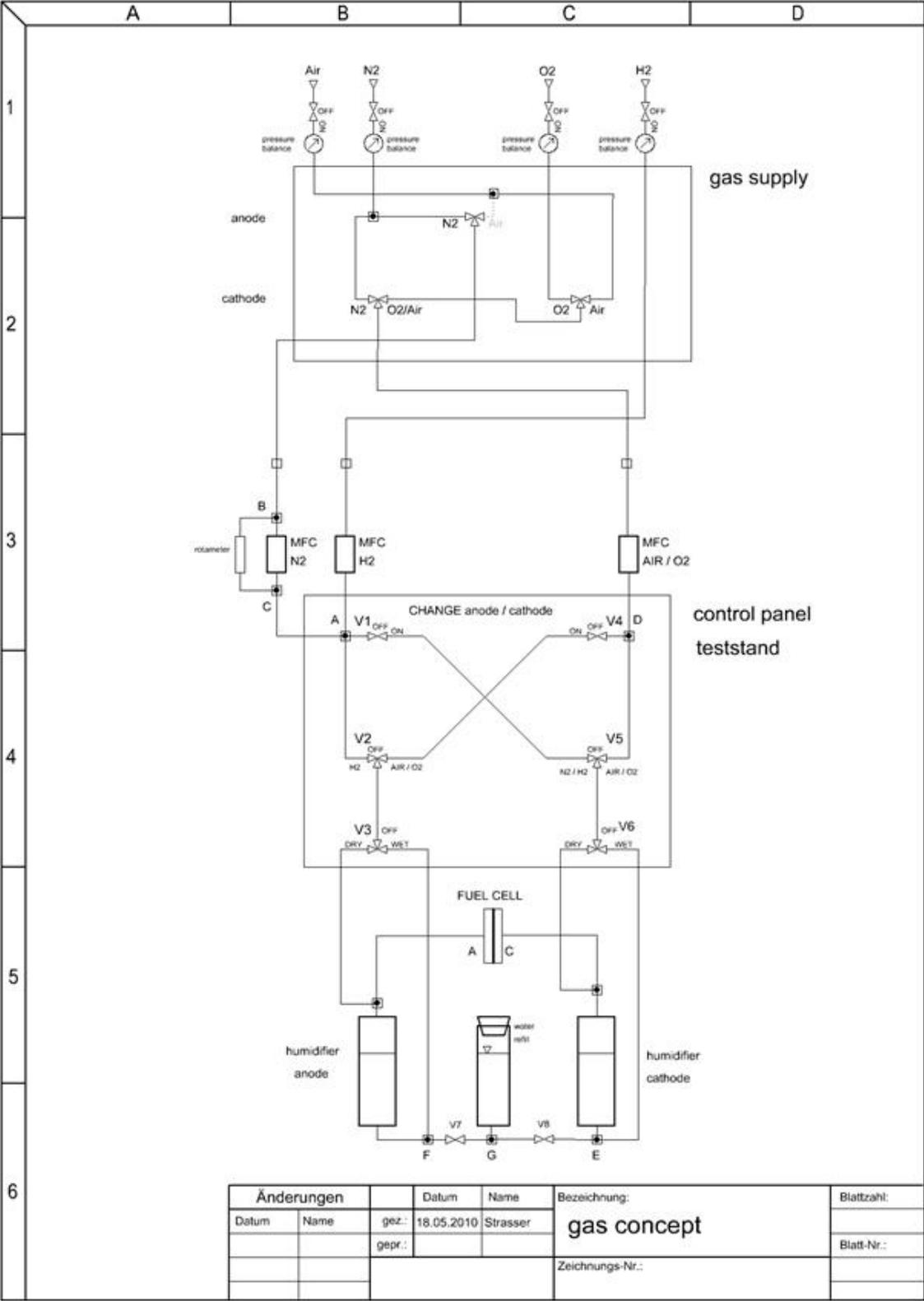


Abbildung 3.2: Gasflussplan

3.1.2 Gasbefeuchtung

Da die Membran für ihre Protonenleitfähigkeit feucht sein muss, müssen die Versorgungsgase befeuchtet werden. Der Befeuchter besteht aus dem Wasserbehälter, der mit einem Heizdraht umgewickelt wurde. Da eine gleichmäßige Temperaturverteilung im allen umwickelten Bereichen notwendig ist, sind die Abstände zwischen den einzelnen Windungen des Heizdrahtes annähernd gleich. Die Gase werden in Rohren spiralförmig durch das Wasserbad im Befeuchter geleitet, damit sich die Temperatur der Gase an die Temperatur des Wassers anpasst. Danach werden die Gase an der Unterseite des Befeuchters durch eine Fritte geleitet, damit die Gasblasen in möglichst kleiner Form durch die Wassersäule aufsteigen. Die Gase nehmen dabei die Temperatur des Wassers an und werden dabei befeuchtet. Die Gase nehmen das Wasser bis zum Sättigungsdruck p_s auf, der von der Temperatur des Wassers abhängt. Der Wasserverbrauch wird durch die Einstellung der Befeuchtertemperatur T_B bestimmt, wenn die Feuchtigkeit des Gases in der Gaseinleitung nicht berücksichtigt wird (vgl. [5]). In dieser Annahme lässt sich p_s [bar] durch die Formel von Antoine bestimmt werden (bei den Temperaturen von 0 °C bis 100 °C):

$$p_s = 10^{\left(A - \frac{B}{C + T_B}\right)} \quad (33)$$

A, B, C sind Konstanten, die für Wasser $A = 8,07131$, $B = 1730,63$ und $C = 233,426$ betragen. Daraus stammt die aufgenommene Wassermenge m_w in Mol pro Volumen:

$$m_w = \frac{p_s}{RT_B} \quad (34)$$

Durch den Unterschied der Befeuchtertemperatur und der Zelltemperatur wird die relative Befeuchtung eingestellt. In Abbildung 3.3 wird die Beziehung zwischen T_B und der relative Befeuchtung bei den Zelletemperaturen von 70 °C und 90 °C dargestellt.

Bei den hohen Befeuchtungen ist es zu beachten, dass die Gastemperatur zwischen dem Befeuchter und der Zelle nicht unter die Wassertemperatur sinken darf. Sonst kondensiert Wasser in der Gaseinleitung bzw. in der Zelle aus und die Kanäle werden mit flüssigem Wasser verstopft.

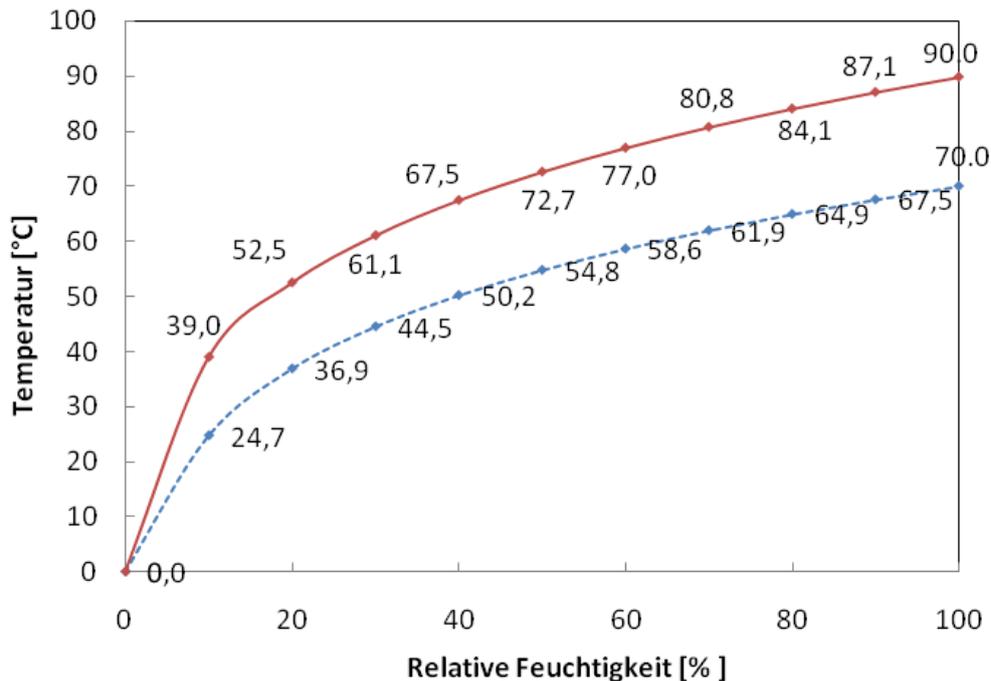


Abbildung 3.3: Zusammenhang zwischen der relativen Befeuchtung des Gases und der Temperatur der Befeuchter bei Zelltemperatur von 70 °C (strichliert) und 90 °C (durchgezogen)

3.1.3 Druckregelung

Der Teststand ist mit Druckreglern ausgestattet, um den Druck in der Zelle zu erhöhen. Bezüglich der Reaktionskinetik spielt der Druck eine wichtige Rolle. Gemäß dem Prinzip von Le Chatelier bedingt die Druckerhöhung die Verschiebung des Gleichgewichts in die Richtung, welche die volumenverkleinernde Reaktion gefördert wird. Betrachtet man bei Druckerhöhung die Reaktion (1) und Reaktion (2), verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts. Das entspricht der Reaktionsbeschleunigung, deshalb nimmt die Leistung dadurch zu.

Der Druck wurde am Ausgang des Gases eingestellt. Es wird angenommen, dass der Druck am Ausgang und der Druck im Bereich der Aktivfläche annähernd gleich sind. Tatsächlich gibt es einen sehr geringen Unterschied, der aber vernachlässigt werden kann.

3.1.4 Zelltemperatur

Die Zelltemperatur spielt für die Gaskonditionierung eine große Rolle (siehe Kapitel 3.1.2). Um die Zelltemperatur konstant zu halten, wird die Zelle im

Warmwasserkreislauf integriert. Das wird mit einem Kalibrier-Thermostat der Firma Julabo durchgeführt. Mit diesem Gerät wird die Temperatur des Wassers eingestellt, und erst nach der Einschaltung wird das Wasser in die Zelle geflossen. Die Optimierung der Einstellung ist immer notwendig, da das Wasser zwischen der Thermostat und der Zelle abkühlt. Empirisch ist die Temperatur der Zelle ca. 5 °C niedriger als die des Wassers in der Thermostat.

3.1.5 Elektrische Last

Der Betrieb der Brennstoffzelle mit dem unseren Teststand erfolgt mittels Potentiostaten PP240 und IM6ex der Firma Zahner-Elektrik. Diese Potentiostaten werden miteinander angeschlossen. IM6ex wird am Computer und Potentiostat PP240 wird an der Zelle angeschlossen. Die Zelle kann sowohl galvanostatisch als auch potentiostatisch geregelt werden.

Bei der Aufnahme der Polarisationskurve wird Strom bis maximal zur Stromstärke von 7 A gezogen. Das entspricht einer Stromdichte von ca. 1 A/cm². Die offene Zellspannung beträgt ca. 0,940 V und die Spannung wird Minimum bis zu 0,050 V angelegt. Es ist zu beachten, dass die Spannung immer positiv während der Messung bleiben muss. Bei einer EIS-Messung stellt die Potentiostat IM6ex die Frequenz von 3 kHz bis 50 mHz ein.

3.2 Steuerung- und Regelungstechnik

Im Teststand ist ein FieldPoint© – System integriert. Das gesamte System wird mit einem Programms gesteuert, das in LabView© geschrieben ist. Damit werden sowohl die elektrischen Heizungen der Befeuchter und die der Gaseinleitung als auch Gasströmungen geregelt. Zusätzlich können die Zelltemperatur, die Spannung und der Druck am Ausgang gemessen werden.

3.2.1 Genauigkeit von System und Experiment

Laut den Datenblättern des Messsystems hat man mit die in Tabelle 1-1 dargestellten Genauigkeiten der Parameter zu rechnen. Die Befeuchtertemperatur schwankt immer etwa ± 5 °C um den eingegebenen Wert. In dieser Arbeit werden die Schwankungen bis ca. ± 2 °C akzeptiert. In der Tabelle 3-1 sind die systematischen Fehler der Parameter angeführt:

Tabelle 3-1: Systematische Fehler von Messgeräten in Brennstoffzellanlage

	Der gemessene Parameter	Fehler des Messgerätes	Quelle
1	Druck, p	0,1%	Aus Auflösung des Gerätes
2	Durchfluss, F(Luft)	1,0%	angenommen
3	Durchfluss, F(H ₂)	1,0%	angenommen
4	Temperatur, T1	2,94%	Anzeige des Sensors
5	Temperatur, T2	0,69%	Anzeige des Sensors
6	Spannung, U	0,1%	angenommen
7	Strom, I	2μA < I < 200mA, 0,1%	Specifications
		I < 2μA, I > 200mA, 1,0%	IM6eX

$$\Theta_{\text{sysf}}^2 = \sum_{i=1}^7 \Theta_i^2 = (0.1)^2 + 2(1.0)^2 + (2.94)^2 + (0.69)^2 + (0.1)^2 + (1.0)^2 = 12.15$$

$$\Theta_{\text{sysf}} = 3,49$$

Die Fehler hängen sowohl von dem System als auch von der experimentellen Abweichung ab. In Abbildung 3.4 werden die Polarisationskurven dargestellt, die sechsmal mit gleicher Membran unter Referenzbedingungen (siehe Kapitel 4.1) aufgenommen wurden. Abbildung 3.5 zeigt ein Diagramm des Mittelwerts mit Standardabweichungen von sechs Kurven, die in Abbildung 3.4 dargestellt werden:

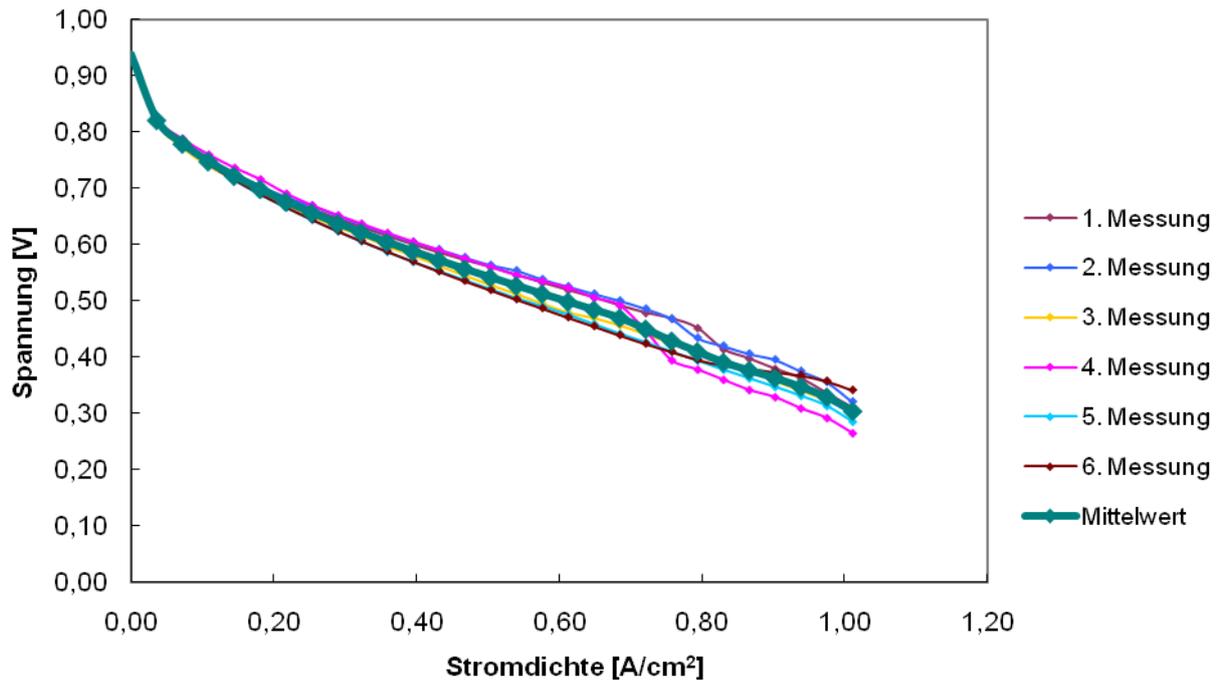


Abbildung 3.4: Polarisationskurven unter Referenzbedingungen ($T = 70\text{ °C}$, $p_{\text{Anpress}} = 10\text{ bar}$, $r.H_{A,K} = 90\%$, $\lambda_{H_2} = 1,5$, $\lambda_{\text{Luft}} = 2,2$, $p_{A,K} = 0\text{ bar(ü)}$).

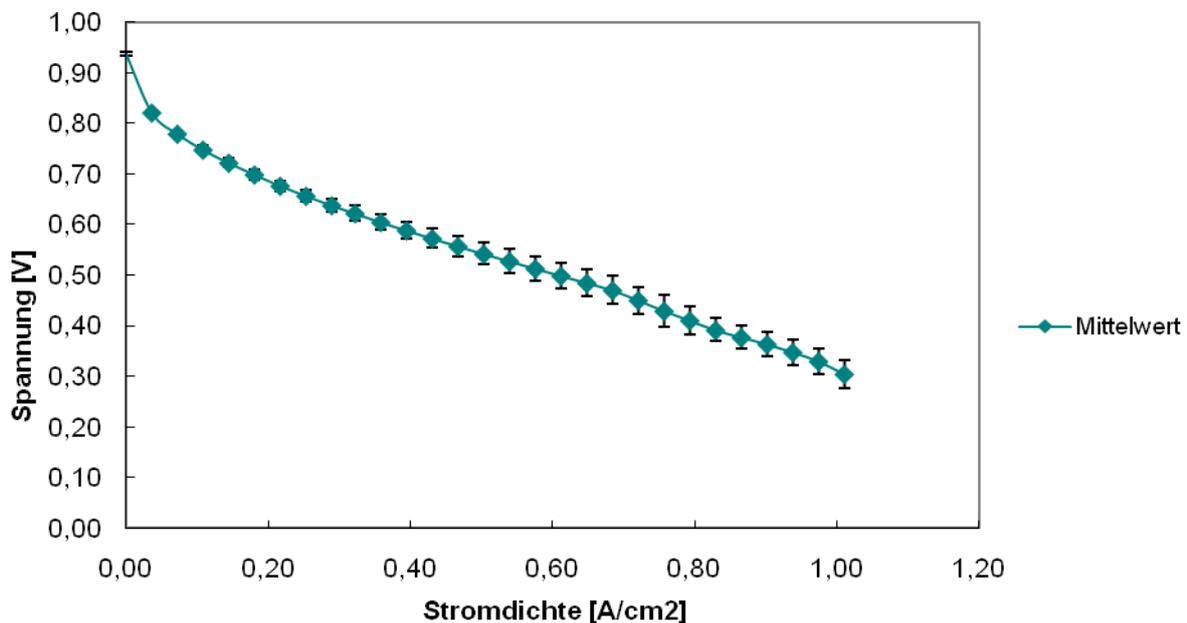


Abbildung 3.5: eine Polarisationskurve von Mittelwert und Standardabweichungen der sechs Kurven in Abbildung 3.4. $T = 70\text{ °C}$, $p_{\text{Anpress}} = 10\text{ bar}$, $r.H_{A,K} = 90\%$, $\lambda_{H_2} = 1,5$, $\lambda_{\text{Luft}} = 2,2$, $p_{A,K} = 0\text{ bar(ü)}$

Am Ende der Kurve in Abbildung 3.5 beträgt die Standardabweichungen 8,84 % in der Spannung. Sie stammt vermutlich aus dem komplizierten Aufbau von dem Teststand und aus den Faktoren, die auf Zellspannung einen Einfluss haben (Zelltemperatur, Anpressdruck, relative Feuchtigkeit, Stöchiometrie,

Druck am Ausgang). Es soll aber genauer spezifiziert werden. Der Einfluss jedes Betriebsparameters wird in der Kapitel 4 diskutiert.

4. Charakterisierung der gradientenfreien Brennstoffzelle

Für die Charakterisierung der gradientenfreien Brennstoffzelle wurden zwei neue Zellen entwickelt, die in dieser Masterarbeit als Zelle V1 und Zelle V2 bezeichnet werden. Die Zelle V1 hat 13 schmale Kanäle und die Zelle V2 hat 6 breite Kanäle. Die Aktivfläche der beiden Zellen sind $6,9 \text{ cm}^2$. Daher wären theoretisch gleiche Messergebnisse zu erwarten. In der Praxis stellte die Zelle V2 schlechte Reproduzierbarkeit dar (siehe Abbildung 4.24). Deshalb wurde hauptsächlich auf die Charakterisierung von Zelle V1 eingegangen.

4.1 Durchführung der Messung

Vor der Messung war die Zelle durch gleiche Prozedur zu aktivieren, indem die Zellen sechs folgende Zyklen von je einer Stunde durchlaufen:

- 30 Minuten Belastung mit 2 A
- 1 Minute ohne Belastung
- 30 Minuten Belastung mit 4 A
- 1 Minute ohne Belastung

Während der Aktivierung stand die Zelle unter Referenzbedingung:

- 70 °C Zelltemperatur
- 10 bar Anpressdrucks p_{Anpress}
- 90 % relative Feuchtigkeit r.H.
- Luftstöchiometrie $\lambda_{\text{Luft}} = 2,2$
- Wasserstoffstöchiometrie $\lambda_{\text{H}_2} = 1,5$
- 0 bar Überdrucks am Ausgang $p_{\text{A,K}}$

Dieser Prozess wird benötigt, da die neu eingebaute MEA keine volle Leistung liefert. Nach dieser Aktivierung wurden die Daten aufgenommen.

Folgendes sind zu vermessende Betriebsparameter (Referenzparameter sind fett markiert)

• Zelle	Version 1: schmale Kanäle Version 2: breite Kanäle
• Versorgungsgase	Wasserstoff, Luft (Counterflowbetrieb)
• Zelltemperatur T	25°C, 70°C , 90°C
• Anpressdruck	(8,5, 10 , 11,5, 13) bar
• relative Feuchtigkeit ¹³	90% , 70%, 50%, 30%
• Luftstöchiometrie ¹⁴	1,0, 1,5, 2,0, 2,2 , 2,5, 3,0, 3,5, 4,0
• Wasserstoffstöchiometrie	0,5, 1,0, 1,5 , 2,0, 2,5
• Druck am Auslass	(0 , 0,3, 0,6) bar(ü)

Ausgehend von den Referenzbedingungen wird jeweils ein Betriebsparameter variiert und dafür werden die Charakterisierungsmessungen durchgeführt:

- EIS-Messung (für Lastströme: 50mA, 100mA, 200mA)
- Polarisationskurve

Die vermessene Messparameter wurde in der Tabelle 4-1 tabelliert. Eine Polarisationskurve wurden bei Stromstärke von 0 A bis maximal 7 A vermessen, wobei die Stromstärke 7 A einer Stromdichte von ca. 1 A/cm² entspricht. Beim einigen Messparameter konnte aber nicht bis zur Stromstärke von 7 A gemessen werden, weil manche Messparameter zur sehr geringen Zelleistungen führten. Der Laststrom wurde bei jeder Messung 0,25 A 30 Sekunden konstant gehalten. Der Mittelwert von Strom bzw. Spannung wurde berechnet.

Die EIS-Messungen erfolgt bei den Frequenzen von 50 mHz zu 3 kHz, was einer Messzeit von ca. 8 Minuten entspricht. Alle Messergebnisse werden sowohl in Bode-Diagrammen als auch in Nyquist-Diagrammen dargestellt.

Jede Messungen werden nach einer Einschwingzeit von 10 Minuten durchgeführt, um die Bedingung der Zelle zu stabilisieren.

¹³ gilt für Anode und Kathode; bei 25 °C ist nur eine Befeuchtung von 90 % möglich, da die Befeuchtertemperatur nicht geringer als die Raumtemperatur sein kann (keine Kühlung vorhanden)

¹⁴ Wasserstoffunterversorgung führt zur Membranschädigung, daher wurde für λ_{Luft} vorerst immer 1.5 gewählt

Tabelle 4-1: Parameter der Messung für Zelle V1

Nr.	T [°C]	p_{Anpress} [bar]	r.H _A [%]	r.H _K [%]	λ_{H_2}	λ_{Luft}	p_A [bar(ü)]	p_K [bar(ü)]	MEA/Messnr. *... Aktivierung ¹⁵
1	70	10	90	90	1.5	2.2	0	0	A/*1
2	90	10	90	90	1.5	2.2	0	0	B/*1
3	25	10	90	90	1.5	2.2	0	0	C/*1
4	70	8.5	90	90	1.5	2.2	0	0	A/*2
5	70	11.5	90	90	1.5	2.2	0	0	A/*3
6	70	13	90	90	1.5	2.2	0	0	A/*4
7	70	10	70	70	1.5	2.2	0	0	A/**5
8	70	10	50	50	1.5	2.2	0	0	A/**6
9	70	10	30	30	1.5	2.2	0	0	A/**7
10	70	10	90	90	0.5	2.2	0	0	D/**11
11	70	10	90	90	1	2.2	0	0	D/**10
12	70	10	90	90	2	2.2	0	0	D/**9
13	70	10	90	90	2.5	2.2	0	0	D/**8
14	70	10	90	90	1.5	1	0	0	D/*7
15	70	10	90	90	1.5	1.5	0	0	D/*6
16	70	10	90	90	1.5	2	0	0	D/*1
17	70	10	90	90	1.5	2.5	0	0	D/*5
18	70	10	90	90	1.5	3	0	0	D/*4
19	70	10	90	90	1.5	3.5	0	0	D/*3
20	70	10	90	90	1.5	4	0	0	D/*2
21	70	10	90	90	1.5	2.2	0.3	0.3	E/*1
22	70	10	90	90	1.5	2.2	0.6	0.6	E/*4
23	70	10	90	90	1.5	2.2	0.3	0	E/*2
24	70	10	90	90	1.5	2.2	0.6	0	E/*3
25	70	10	90	90	1.5	2.2	0	0.3	E/*5
26	70	10	90	90	1.5	2.2	0	0.6	E/*6
27	70	10	0	90	1.5	2.2	0	0	F/*1
28	70	10	50	90	1.5	2.2	0	0	F/*3
29	70	10	90	0	1.5	2.2	0	0	F/*2
30	70	10	90	50	1.5	2.2	0	0	F/*4
31	90	8.5	90	90	1.5	2.2	0	0	B/*4
32	90	11.5	90	90	1.5	2.2	0	0	B/*2
33	90	13	90	90	1.5	2.2	0	0	B/*3
34	90	10	70	70	1.5	2.2	0	0	B/**12
35	90	10	50	50	1.5	2.2	0	0	B/**13
36	90	10	30	30	1.5	2.2	0	0	B/**14
37	90	10	90	90	0.5	2.2	0	0	B/**18

¹⁵ Die MEA wird mit A, B, C... benannt. Der Messnummer ist die Reihenfolge der Messung. Das Zeichen * bezeichnet einen Aktivierungsvorgang.

Nr.	T [°C]	p _{Anpress} [bar]	r.H _A [%]	r.H _K [%]	λ _{H2}	λ _{Luft}	p _A [bar(ü)]	p _K [bar(ü)]	MEA/Messnr. * ... Aktivierung ¹⁵
38	90	10	90	90	1	2.2	0	0	B/****17
39	90	10	90	90	2	2.2	0	0	B/****16
40	90	10	90	90	2.5	2.2	0	0	B/****15
41	90	10	90	90	1.5	1	0	0	B/**11
42	90	10	90	90	1.5	1.5	0	0	B/**10
43	90	10	90	90	1.5	2	0	0	B/**9
44	90	10	90	90	1.5	2.5	0	0	B/**8
45	90	10	90	90	1.5	3	0	0	B/**7
46	90	10	90	90	1.5	3.5	0	0	B/**6
47	90	10	90	90	1.5	4	0	0	B/**5
48	90	10	0	90	1.5	2.2	0	0	G/*1
49	90	10	50	90	1.5	2.2	0	0	G/*3
50 ¹⁶	90	10	90	0	1.5	2.2	0	0	G/*2
51	90	10	90	50	1.5	2.2	0	0	G/*4
52	70	10	90	90	1.5	2.2	0	0	H/*1

4.2 Charakterisierung

Der in der Tabelle 4-1 angeführte Parameter wurde bei Zelltemperaturen von 70°C und 90 °C in die 8 Teile eingeteilt:

- Vergleich der Betriebstemperatur Nr. 1, 2
- Anpressdruckmessung Nr. 1, 4, 5, 6 (bei 70 °C)
 Nr. 2, 31, 32, 33 (bei 90 °C)
- Effekt der relativen Feuchtigkeit Nr. 1, 7, 8, 9 (bei 70 °C)
 Nr. 2, 34, 35, 36 (bei 90 °C)
- Wasserstoffstöchiometrie Nr. 1, 10, 11, 12, 13 (bei 70 °C)
 Nr. 2, 37, 38, 39, 40 (bei 90°C)
- Luftstöchiometrie Nr. 1, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 (bei 70 °C)
 Nr. 2, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47 (bei 90 °C)
- Effekt der Druck am Ausgang Nr. 1, 21, 22, 23, 24, 25, 26 (bei 70 °C)
- Effekt der Anoden- und
 Kathodenfeuchtigkeit Nr. 1, 27, 28, 29, 30 (bei 70 °C)
 Nr. 2, 48, 49, 50, 51 (bei 90 °C)
- Messung mit oder ohne
 Zusätzliche Dichtungen Nr. 52 (bei 70 °C)

¹⁶ Die Messung war unmöglich, da der Membranwiderstand zu groß ist.

4.2.1 Vergleich des Effekts der Betriebstemperatur

Die Charakterisierung wurde bei einer Zelltemperatur von 70 °C und 90 °C durchgeführt, um den Einfluss der Protonenleitfähigkeit zu untersuchen.

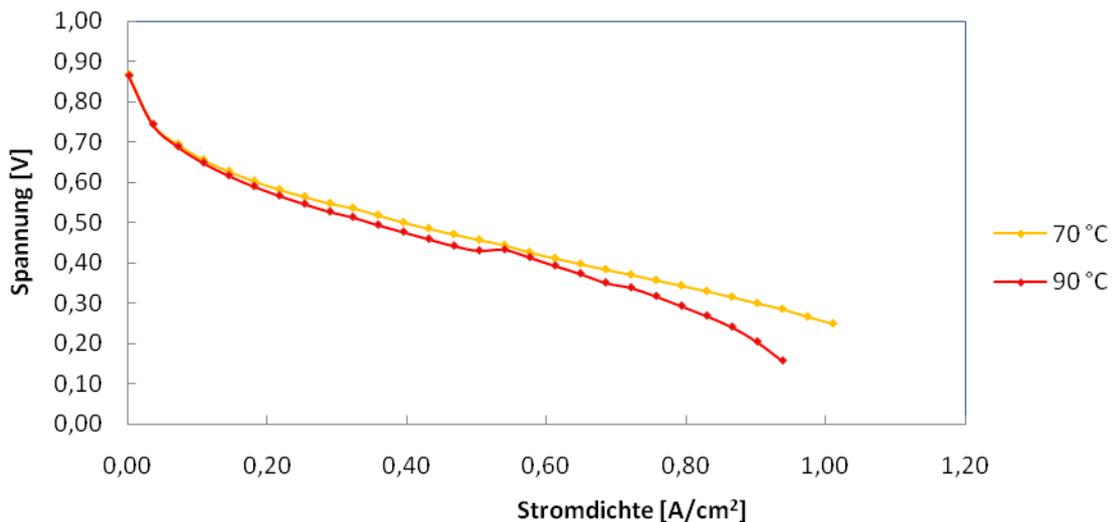


Abbildung 4.1: Polarisationskurven bei Zelltemperatur von 70 °C und 90°C. $p_{\text{Anpress}} = 10 \text{ bar}$, $r_{\text{H}_2} = 90 \%$, $\lambda_{\text{H}_2} = 1,5$, $\lambda_{\text{Luft}} = 2,2$, $p_{\text{A,K}} = 0 \text{ bar (ü)}$

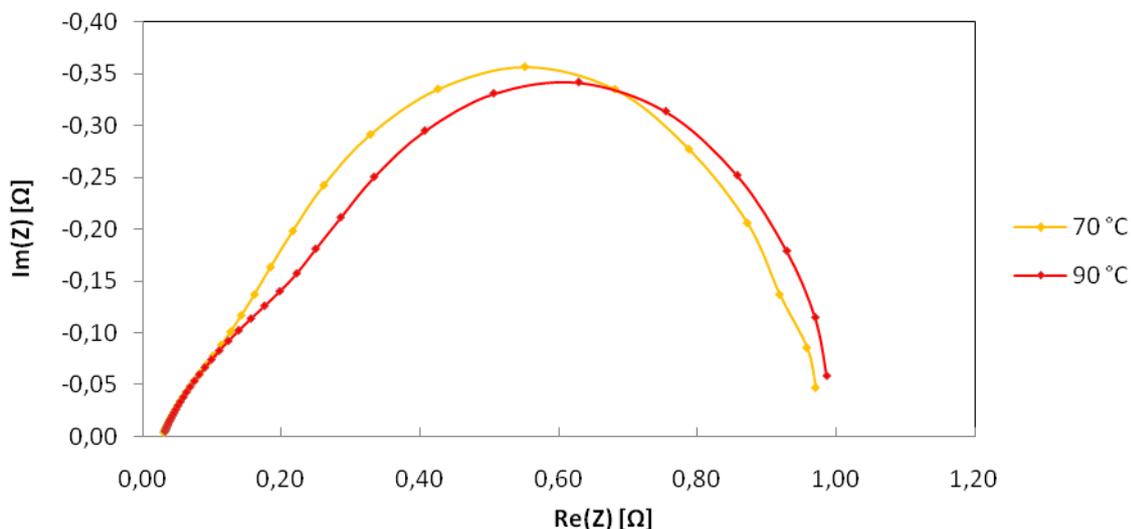


Abbildung 4.2: Nyquist-Diagramme bei $I_L = 50 \text{ mA}$ bei Zelltemperatur von 70 °C und 90°C. $p_{\text{Anpress}} = 10 \text{ bar}$, $r_{\text{H}_2} = 90 \%$, $\lambda_{\text{H}_2} = 1,5$, $\lambda_{\text{Luft}} = 2,2$, $p_{\text{A,K}} = 0 \text{ bar (ü)}$

Die Zellspannung, die die Brennstoffzelle liefert, ist von der Protonenleitfähigkeit des Elektrolyten abhängig. Die Protonenleitfähigkeit von Nafion ist bei 70 °C maximal (vgl. [14]). Daher ist die Zellspannung bei der Zelltemperatur von 70 °C höher als bei 90 °C, und der Widerstand ist bei Zelltemperatur von 70 °C niedriger als bei 90 °C. Bei den Temperaturen 70 °C und 90 °C sind grundsätzlich die gleichen Effekte zu beobachten.

4.2.2 Effekt der Vorgeschichte der Membran

In der Tabelle 4-1 wurde die verwendete MEA, die Messfolge und die Anzahl der Aktivierung gelistet, da jede Messung auf die Membran einen Einfluss hat. Typisches Beispiel ist die Luftunterversorgung (siehe Tabelle 4-1, Nr. 10). Wenn nicht ausreichend Luft eingeleitet wird, wird bereits alles kurz nach dem Einlass verbraucht, daher ist keine Luft mehr beim Auslass vorhanden. Dadurch entsteht Wasserstoffperoxid auf der Membran und das verursacht Kohlenstoffkorrosion.

In der Abbildung wurden die Polarisationskurven dargestellt, die in einer gewissen Reihenfolge aufgenommen wurden:

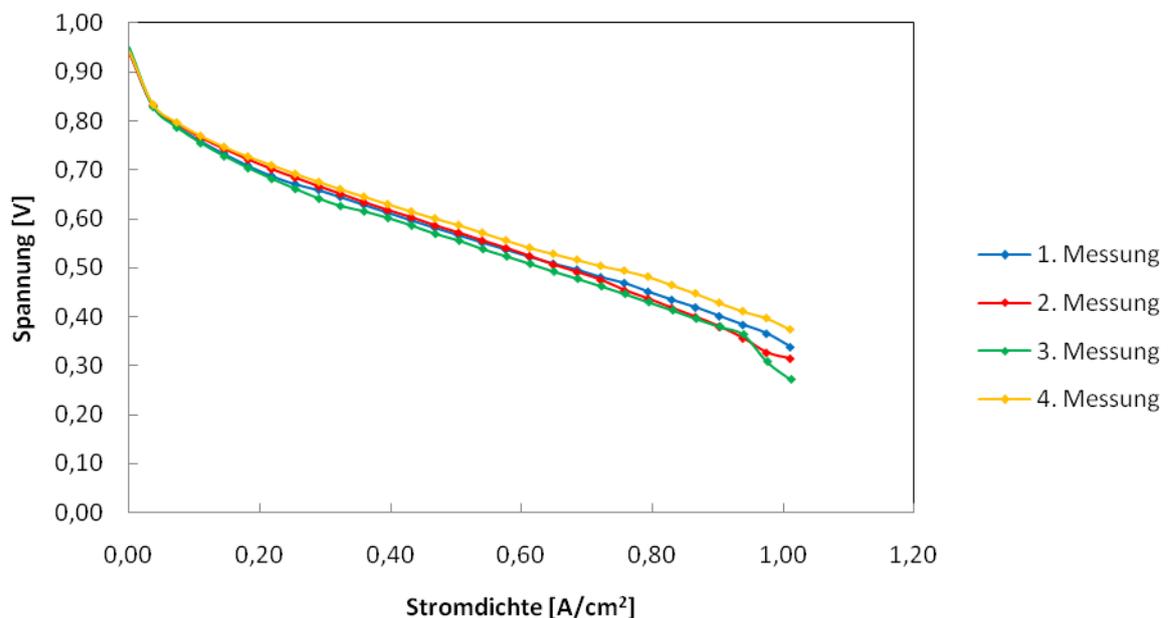


Abbildung 4.3: Polarisationskurven unter Standardbedingungen, die mit gewisser Reihenfolge aufgenommen wurden.

Die Kurve „1. Messung“ wurde gleich nach der Aktivierung aufgenommen. Die Kurve „2. Messung“ wurde nach drei Messungen von Nr. 27 vermessen. Anschließend wurden drei Messungen von Nr. 29 durchgeführt und die Kurve „3. Messung“ wurde aufgenommen. Danach wurde die Messung Nr.26 dreimal durchgeführt und zum Schluss wurde die Kurve „4. Messung“ aufgenommen. Abhängig von den vorherigen Messungen verschiebt sich die Polarisationskurve. Das heißt, die Parameter bzw. Messungen haben einen Einfluss auf MEA, daher spielt die Messreihenfolge eine Rolle für die erzeugte Spannung.

4.2.3 Charakterisierung bei unterschiedlichen Anpressdrücken

Der Anpressdruck der Zelle wird mit dem Federweg von Tellerfedern eingestellt. Je höher der Anpressdruck ist, desto besser wird der Kontakt der Membran mit den Bipolarplatten. Durch einen guten Kontakt der Membran mit der Bipolarplatte werden Kontaktwiderstände und somit Spannungsabfälle minimiert.

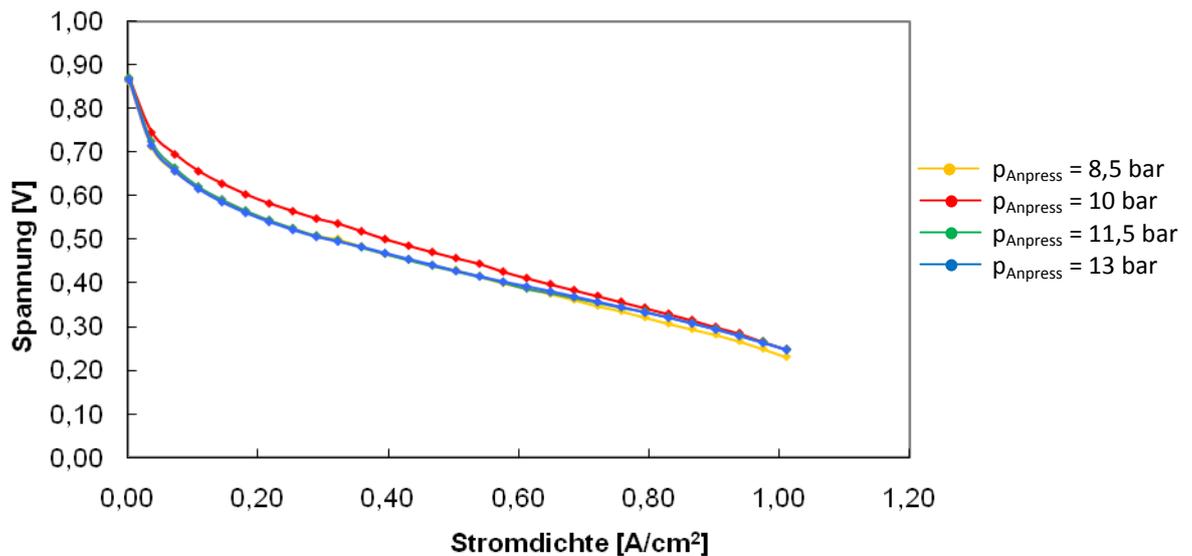


Abbildung 4.4: Polarisationskurven bei Variation des Anpressdrucks. $T = 70\text{ °C}$, $r.H_{A,K} = 90\%$, $\lambda_{H_2} = 1.5$, $\lambda_{Luft} = 2.2$, $p_{A,K} = 0\text{ bar}(\ddot{u})$

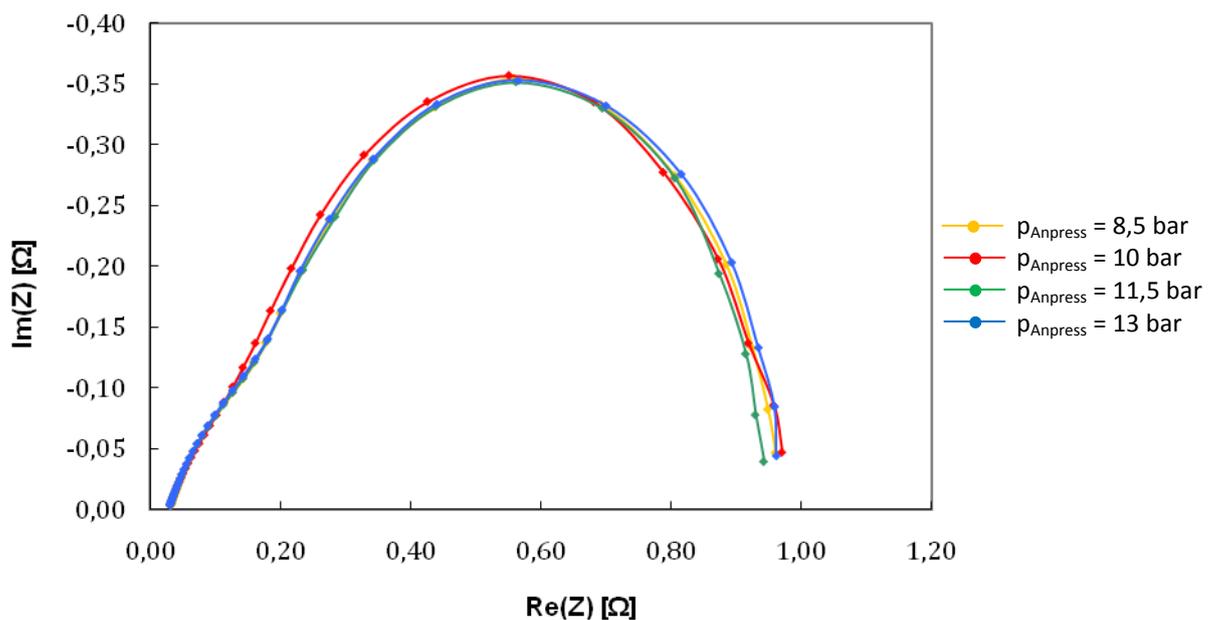


Abbildung 4.5: Nyquist-Diagramme bei $I_L=50\text{ mA}$ bei Variation des Anpressdrucks. $T = 70\text{ °C}$, $r.H_{A,K} = 90\%$, $\lambda_{H_2} = 1.5$, $\lambda_{Luft} = 2.2$, $p_{A,K} = 0\text{ bar}(\ddot{u})$

In Abbildung 4.4 sieht man, dass die Spannung bei $p_{\text{Anpress}} = 10$ bar maximal ist. Bei hoher Stromdichte waren die Spannungswerte fast gleich. Die Spannung bei $p_{\text{Anpress}} = 8.5$ bar war ein bisschen geringer, und bei $p_{\text{Anpress}} = 7$ bar war die Messung nicht möglich, da es zu einem raschen Spannungsabfall kam. Der Grund dafür ist, dass der Anpressdruck $p_{\text{Anpress}} = 7$ bar einfach zu gering war. Daher entwich viel Versorgungsgas und auch der Kontakt der MEA mit den Bipolarplatten war schlecht.

Das heißt, der Anpressdruck hat nur einen kleinen Einfluss auf die Zelle, und $p_{\text{Anpress}} = 10$ bar war in diesem Fall ein idealer Wert.

Betrachtet man die Abbildung 4.5 so erkennt man dass es keinen Unterschied beim Membranwiderstand gibt und es einen nur sehr geringen Unterschied bei der Summe des Membranwiderstand und des Durchtrittswiderstand gibt. Der Anpressdruck hat nur eine geringe Auswirkung auf die Widerstände und somit auf die Zellspannung.

4.2.4 Variation der relativen Feuchtigkeit der Versorgungsgase

Die Befeuchtung der Membran wirkt sich stark auf die Zellspannung aus, da die Protonenleitung der Membran sehr stark von ihrer Feuchtigkeit abhängt (siehe Kapitel 1.6). Um die Auswirkungen der Befeuchtung zu untersuchen, wurden die relativen Feuchtigkeiten der Versorgungsgase variiert.

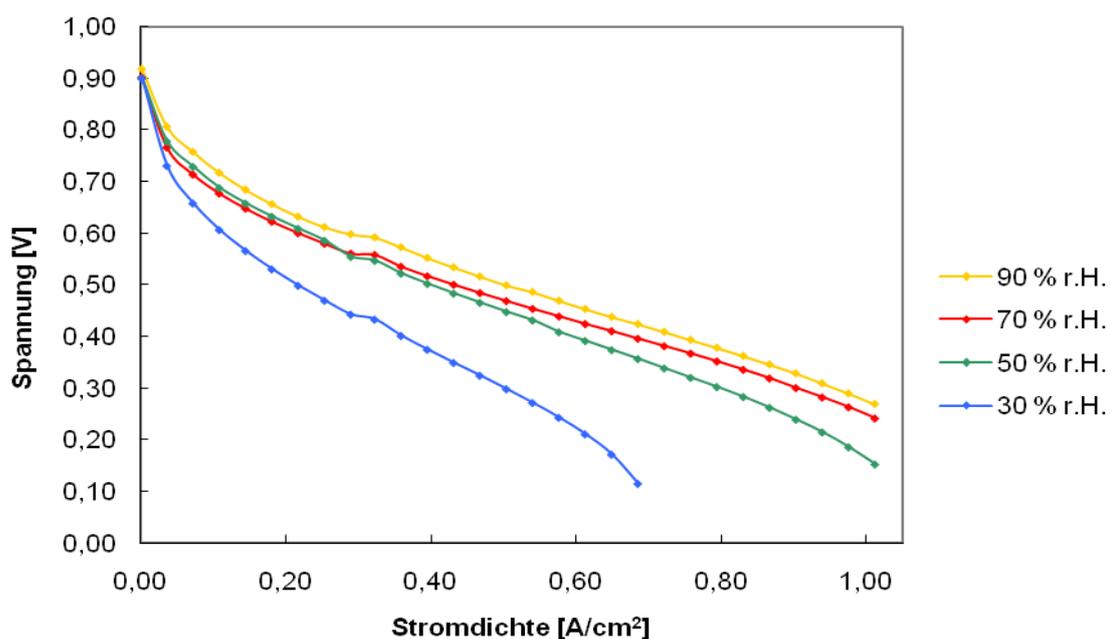


Abbildung 4.6: Polarisationskurven bei Variation der r.H.. $T = 70$ °C, $p_{\text{Anpress}} = 10$ bar, $\lambda_{\text{H}_2} = 1.5$, $\lambda_{\text{Luft}} = 2.2$, $p_{\text{A,K}} = 0$ bar (ü)

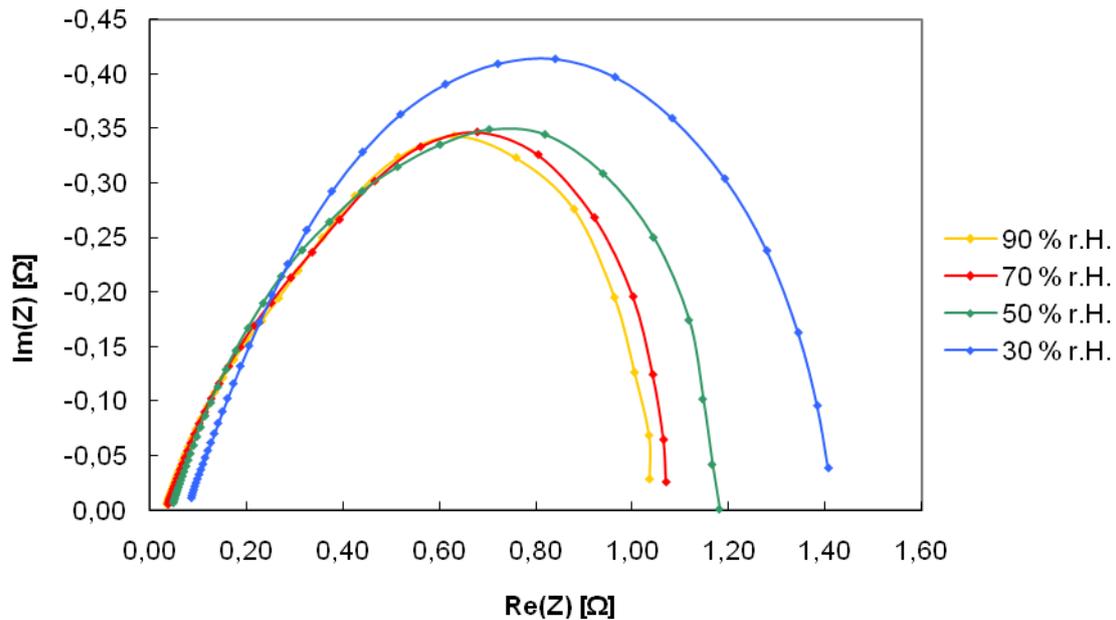


Abbildung 4.7: Nyquist-Diagramme bei $I_L = 50 \text{ mA}$ bei Variation der r.H.. $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{Anpress}} = 10 \text{ bar}$, $\lambda_{\text{H}_2} = 1.5$, $\lambda_{\text{Luft}} = 2.2$, $p_{\text{A,K}} = 0 \text{ bar}(\ddot{u})$

Wie auch theoretisch erwartet, nimmt die Zellspannung mit geringeren relativen Feuchtigkeiten ab, da der Membranwiderstand zunimmt. Bei einer r.H. = 30 % konnte die Polarisationskurve bis zu einem Laststrom von $I_L = 1,0 \text{ A/cm}^2$ nicht gemessen werden, da der Membranwiderstand und der Durchtrittswiderstand bereits zu groß waren und damit die Zellspannung einbrach. Die Unstetigkeit der Zellspannung bei ca. $0,3 \text{ A/cm}^2$ kommt vor, wenn die Kurve von niedriger zu hoher Stromdichte gemessen wird. Wenn aber von hohen Stromdichten zu niedrigen Stromdichten gemessen wurde, ist diese Unstetigkeitsstelle nicht zu beobachten.

Anschließend wurden die relativen Feuchtigkeiten von Anode oder Kathode getrennt voneinander erhöht, um den Einfluss der Feuchtigkeit auf den einzelnen Seiten der Zelle zur Zellspannung zu untersuchen.

- Variation der Feuchtigkeit der Anode, $r.H_K = 90\%$ konstant

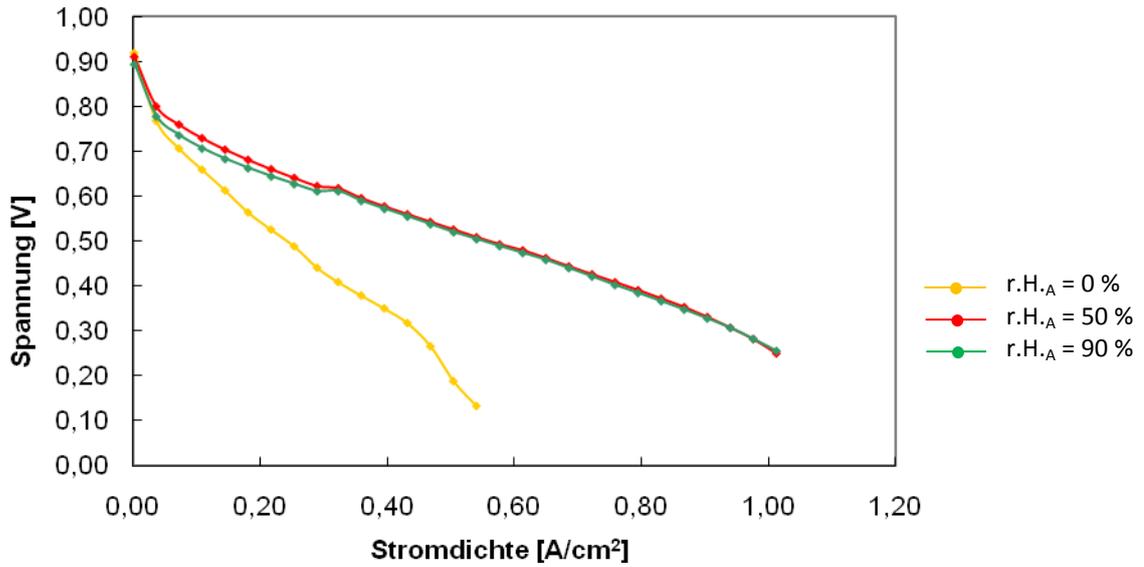


Abbildung 4.8: Polarisationkurven bei Variation der $r.H_A$. $T = 70\text{ °C}$, $p_{Anpress} = 10\text{ bar}$, $r.H_K = 90\%$, $\lambda_{H_2} = 1.5$, $\lambda_{Luft} = 2.2$, $p_{A,K} = 0\text{ bar(ü)}$

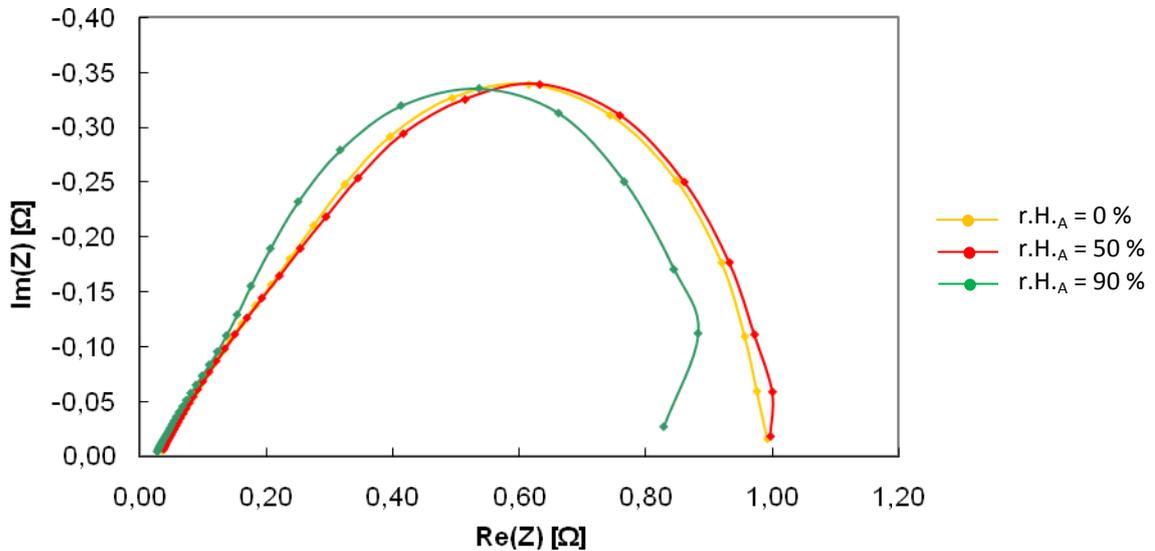


Abbildung 4.9: Nyquist-Diagramme bei $I_L = 50\text{ mA}$ bei Variation der $r.H_A$. $T = 70\text{ °C}$, $p_{Anpress} = 10\text{ bar}$, $r.H_K = 90\%$, $\lambda_{H_2} = 1.5$, $\lambda_{Luft} = 2.2$, $p_{A,K} = 0\text{ bar(ü)}$

- Variation der Feuchtigkeit der Kathode, $r.H_A = 90\%$ konstant

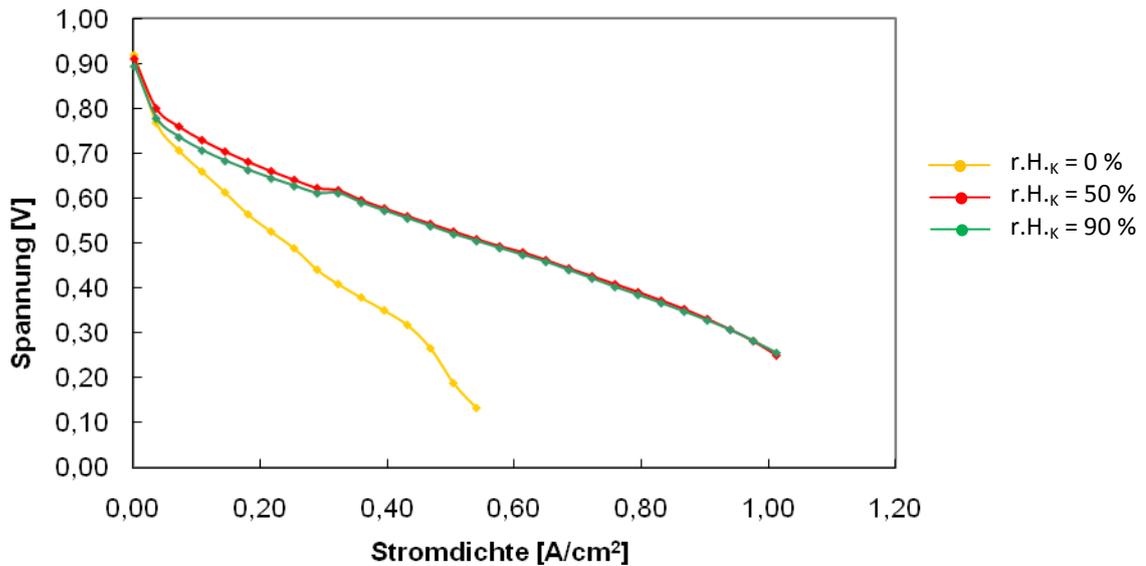


Abbildung 4.10: Polarisationskurven bei Variation der $r.H_K$. $T = 70\text{ °C}$, $p_{Anpress} = 10\text{ bar}$, $r.H_A = 90\%$, $\lambda_{H_2} = 1.5$, $\lambda_{Luft} = 2.2$, $p_{A,K} = 0\text{ bar}(\ddot{u})$

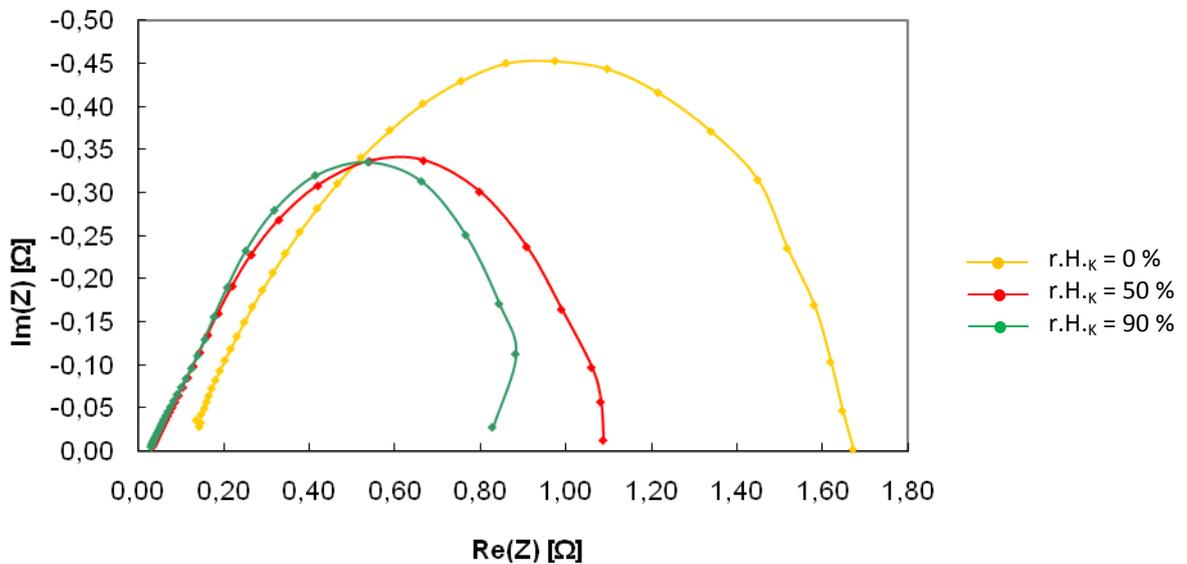


Abbildung 4.11: Nyquist-Diagramm bei $I_L = 50\text{ mA}$ bei Variation der $r.H_K$. $T = 70\text{ °C}$, $p_{Anpress} = 10\text{ bar}$, $r.H_A = 90\%$, $\lambda_{H_2} = 1.5$, $\lambda_{Luft} = 2.2$, $p_{A,K} = 0\text{ bar}(\ddot{u})$

Die Abnahme der Zellspannung bei einer Erniedrigung der relativen Feuchtigkeit der Anode (siehe Abbildung 4.8) war relativ gering. Bei einer Erniedrigung der relativen Feuchtigkeit der Kathode war der Einfluss deutlich höher (siehe Abbildung 4.10). Auffallend in Abbildung 4.10 ist, dass es fast

keinen Unterschied zwischen den Kurven bei $r.H.K = 50\%$ und $r.H.K = 90\%$ gibt. Im Vergleich lässt sich erkennen, dass die Befeuchtung der Kathode eher verantwortlich für eine gute Protonenleitfähigkeit ist als die Befeuchtung der Anode und dass die Feuchtigkeit der Kathode $r.H.K = 50\%$ ausreichend für die höchste Spannung ist.

Aus Abbildung 4.11 erkennt man, dass der Membranwiderstand R_M und die Summe aus dem Membranwiderstand R_M und des Durchtrittswiderstandes mit der Abnahme der Feuchtigkeit der Kathode stark steigt. Bei $T = 90\text{ °C}$ konnte die Messung bei $r.H.K = 0\%$ nicht durchgeführt werden, da der Membranwiderstand zu groß war.

Das heißt, die Betriebseigenschaften der Zelle V1 hängen stark von der Feuchtigkeit der Kathode ab.

4.2.5 Variation der Wasserstoffstöchiometrie

Wenn sich die Menge der Reaktionsgase ändert, hat das einen Einfluss auf die Zellspannung und die Widerstände. Im Folgenden wurde dieser Effekt des Wasserstoffs untersucht.

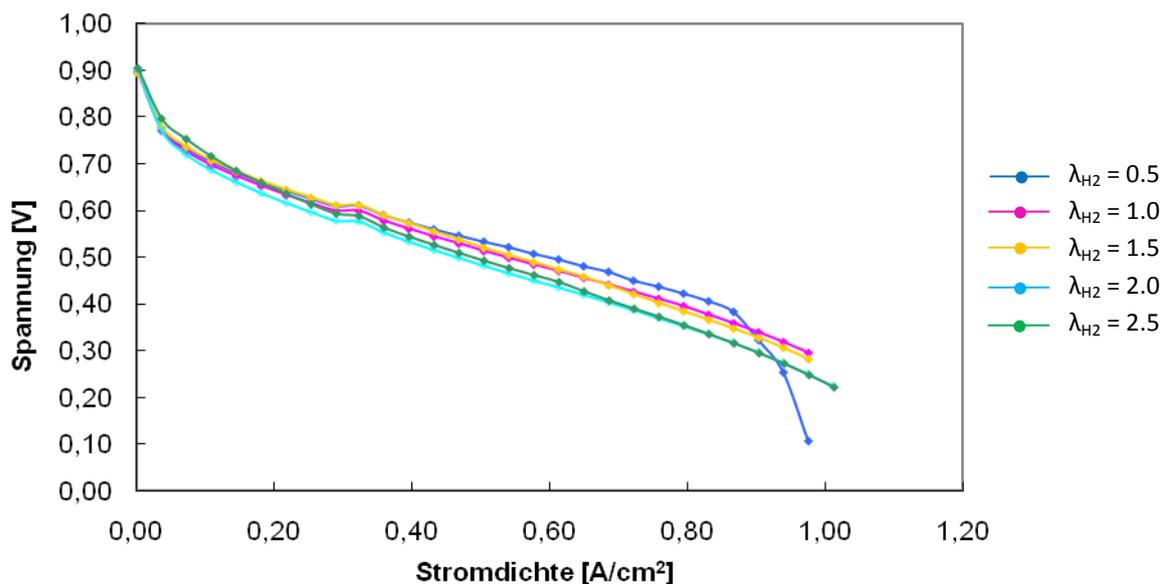


Abbildung 4.12: Polarisationskurven bei Variation der λ_{H_2} . $T = 70\text{ °C}$, $p_{Anpress} = 10\text{ bar}$, $r.H_{A,K} = 90\%$, $\lambda_{Luft} = 2.2$, $p_{A,K} = 0\text{ bar(ü)}$

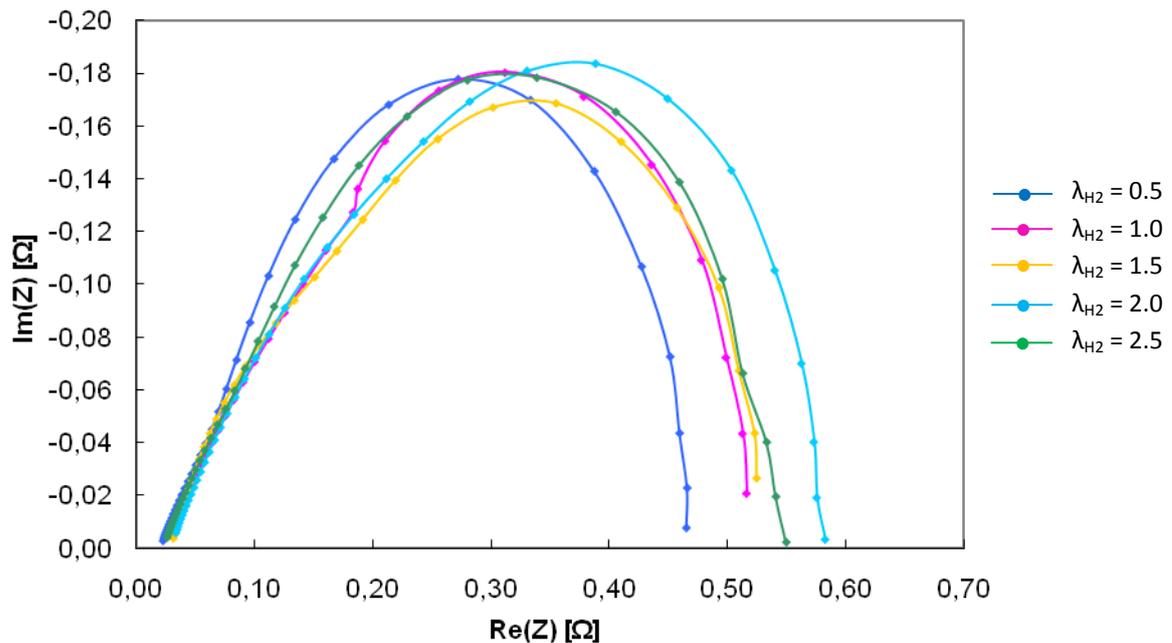


Abbildung 4.13: Nyquist-Diagramme bei $I_L = 100 \text{ mA}$ bei Variation der λ_{H_2} . $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{Anpress}} = 10 \text{ bar}$, $r_{A,K} = 90 \%$, $\lambda_{\text{Luft}} = 2.2$, $p_{A,K} = 0 \text{ bar(ü)}$

Die starke Erniedrigung der Zellspannung in Abbildung 4.12 bei $0,85 \text{ A/cm}^2$ bei $\lambda_{H_2} = 0,5$ kann durch den Verbrauch des Wasserstoffs erklärt werden.

Der Gesamtwiderstand in Abbildung 4.13 war hoch bei hoher Stöchiometrie. Das könnte eventuell durch eine mit der Stöchiometrie geringer werdende Wasserstoffdiffusion erklärt werden. Die Menge des Produktwassers bei 100 mA war offensichtlich zu gering, um Gaskanäle zu verstopfen.

4.2.6 Variation der Luftstöchiometrie

Analog zur Änderung zur Wasserstoffstöchiometrie wurde die Messung mit einer Variation der Luftstöchiometrie durchgeführt. Wie in Kapitel 4.2.2 bereits erwähnt, wird Wasserstoffperoxid durch eine Kathodenunterversorgung gebildet und schädigt die Membran (vgl. [15]). Es wird trotzdem erwartet, dass die hohe Stöchiometrie die Zellspannung anhebt und dass bei niedriger Gasversorgung eine geringe Zellspannung geliefert wird.

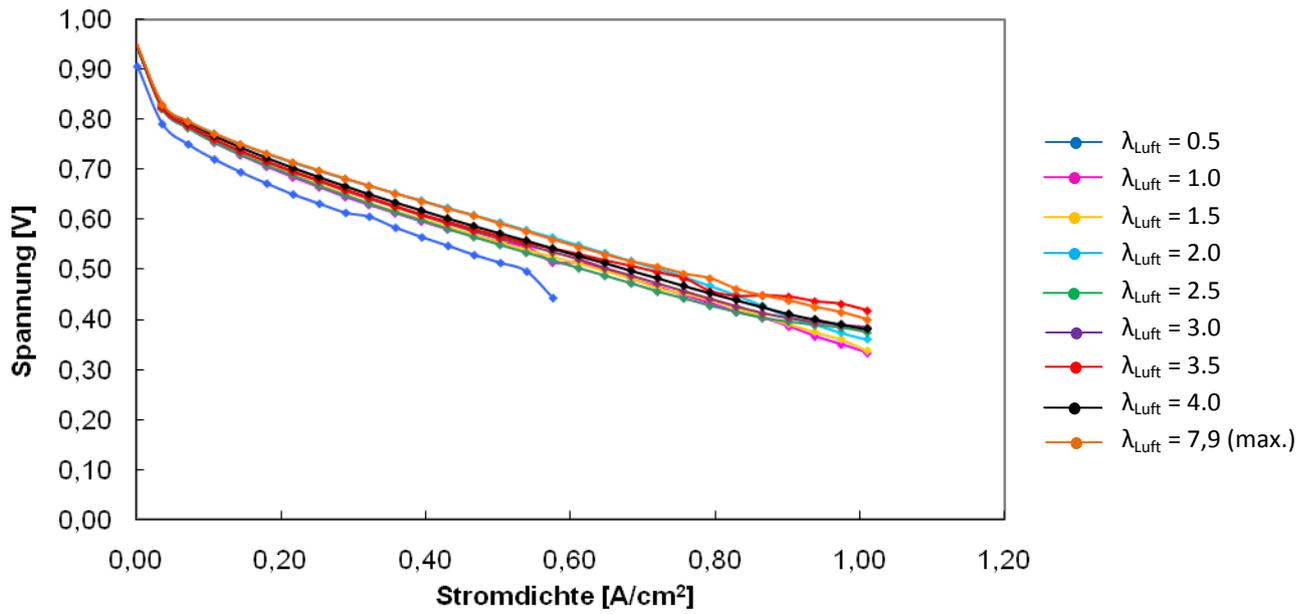


Abbildung 4.14: Polarisationkurve bei Variation von Luftstöchiometrie. T = 70 °C, p_{Anpress} = 10 bar, r_{H_{A,K}} = 90 %, λ_{H₂} = 1,5, p_{A,K} = 0 bar(ü)

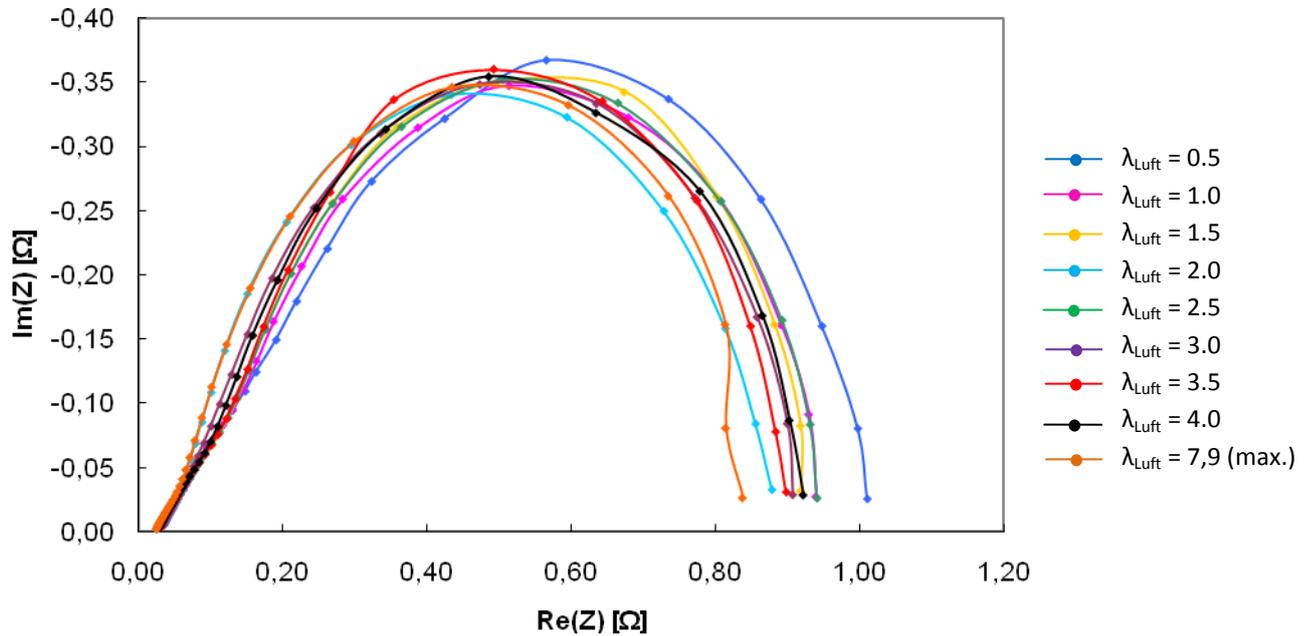


Abbildung 4.15: Nyquist-Diagramme bei i_L = 50 mA Variation von Luftstöchiometrie. T = 70 °C, p_{Anpress} = 10 bar, r_{H_{A,K}} = 90 %, λ_{H₂} = 1,5, p_{A,K} = 0 bar(ü)

Der Verlauf der Zellspannung in Abbildung 4.14 abhängig von der Luftstöchiometrie sieht so aus wie es auch theoretisch erwartet wird. Bei hoher Stöchiometrie ist die Spannung hoch und vice versa. Bei $\lambda_{\text{Luft}} = 0,5$ ließ sich die Kurve nicht bis zur Stromdichte von 1 A/cm^2 messen, da dabei bereits die Zellspannung einbrach. Die Spannung bei $\lambda_{\text{Luft}} = 3,5$ ist höher als die bei $\lambda_{\text{Luft}} = 7,9$ (höchst möglicher Gasfluss auf dem Teststand). Da der systematische Messfehler höher ist als die Differenz zwischen diesen beiden Kurven muss von einem Messfehler ausgegangen werden.

Die Ergebnisse der EIS-Messung entsprechen nicht den Erwartungen. Der Membranwiderstand war unabhängig von der Stöchiometrie, und der gesamte Widerstand war bei $\lambda_{\text{Luft}} = 7,9$ am kleinsten, bei $\lambda_{\text{Luft}} = 0,5$ am höchsten und bei anderen Stöchiometrien war keine eindeutige Tendenz erkennbar. Der Grund dafür könnte sein, dass entweder der Laststrom zu niedrig war, oder dass diese Abweichung der Widerstände auf Messfehler beruht.

4.2.7 Variation des Drucks am Auslass

In Wesentlichen soll die Messungen bei $p_{\text{A,K}} = 1,0 \text{ bar(ü)}$ und $p_{\text{A,K}} = 2,0 \text{ bar(ü)}$ durchgeführt werden. Da die Zelle bei etwa $p_{\text{A,K}} = 0,6 \text{ bar(ü)}$ undicht wird, konnte maximal bis zu diesem Druck gemessen werden. Die undichte Stelle befindet sich dabei immer zwischen Bipolarplatte und den Gasanschlüssen. In der Praxis ist es schwierig, eine komplett gasdichte Zelle zu realisieren. Wird die Zelle erwärmt, dehnen sich Bipolarplatte und Gasanschlüsse aus. Dadurch können Gase entweichen. Ein anderer Grund wären die unebenen Teflonplatten auf den Gaskanälen. Die Teflonplatten wurden manuell abgeschliffen, um die Fläche und Dicke der Platten anzupassen. Deshalb sind die Ecke, die Kanten und die Oberfläche der Platten nicht ganz eben. Das ist mitunter ein Grund, dass die Zelle teilweise nicht ganz gasdicht ist.

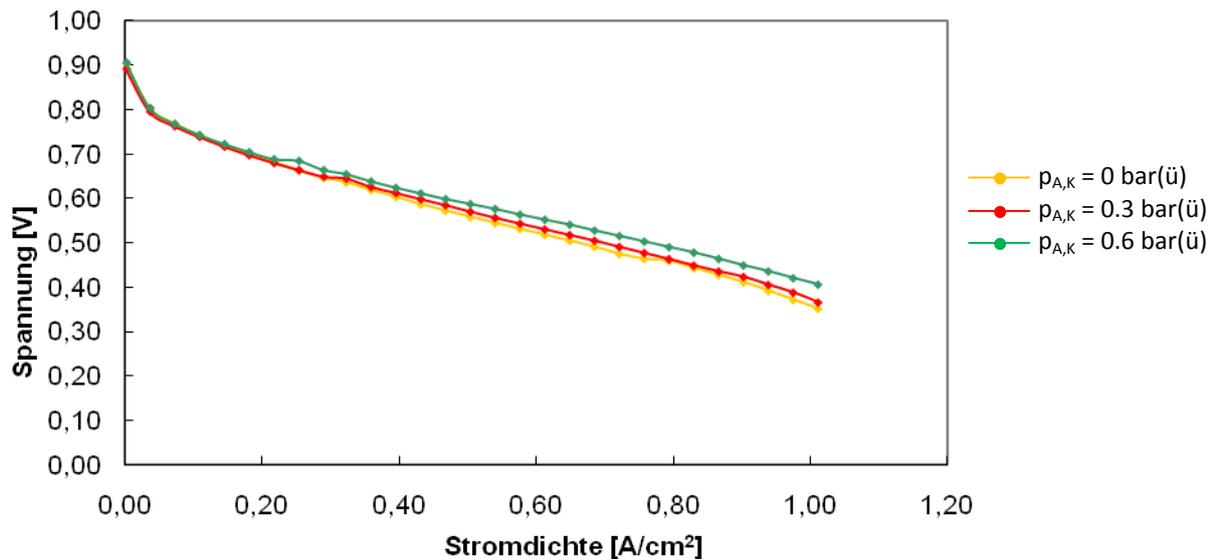


Abbildung 4.16: Polarisationskurven bei Variation von $p_{A,K}$ · $T = 70\text{ °C}$, $p_{Anpress} = 10\text{ bar}$, $r.H_{A,K} = 90\%$, $\lambda_{H_2} = 1,5$, $\lambda_{Luft} = 2,2$

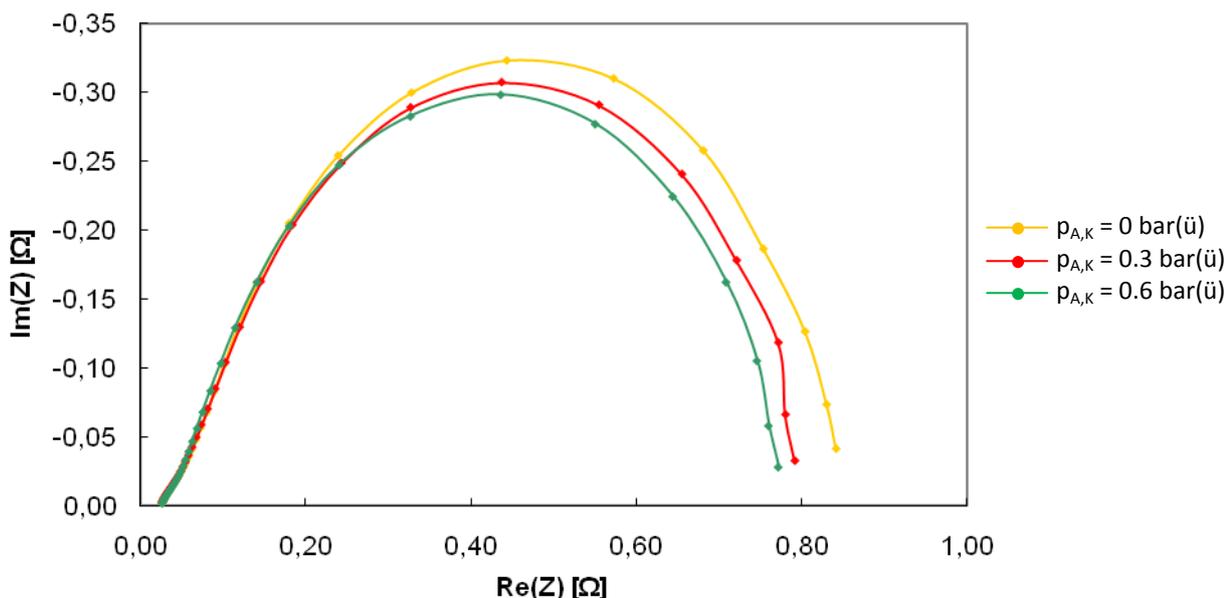


Abbildung 4.17: Nyquist-Diagramme bei $i_l = 50\text{ mA}$ bei Variation von $p_{A,K}$ · $T = 70\text{ °C}$, $p_{Anpress} = 10\text{ bar}$, $r.H_{A,K} = 90\%$, $\lambda_{H_2} = 1,5$, $\lambda_{Luft} = 2,2$

Wie erwartet nimmt die Zellspannung in Abbildung 4.16 mit der Erhöhung des Drucks zu und der Widerstand in Abbildung 4.17 nimmt gleichzeitig ab.

Der Druck auf beiden Seiten soll gleich sein. Wenn der Druck einer Seite höher ist als der Druck auf der anderen Seite, so wirkt sich das Gas zerstörend auf die MEA aus. In dieser Arbeit wurde trotzdem Messungen (siehe Abbildung 4.18) bei unterschiedlichen Drücken auf den verschiedenen Seiten durchgeführt.

Das hat einen schlechten Einfluss sowohl auf die MEA als auch auf die Polarisationskurve.

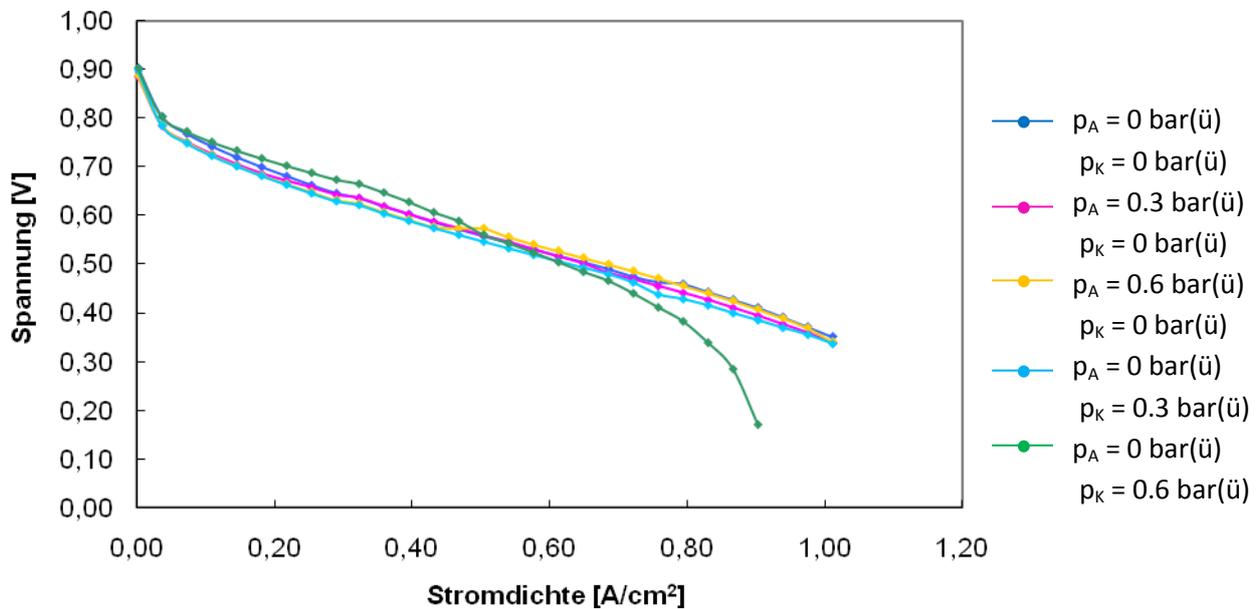


Abbildung 4.18: Polarisationskurve bei Variation von $p_{A,K}$. $T = 70\text{ °C}$, $p_{Anpress} = 10\text{ bar}$, $r_{H_{A,K}} = 90\%$, $\lambda_{H_2} = 1,5$, $\lambda_{Luft} = 2,2$

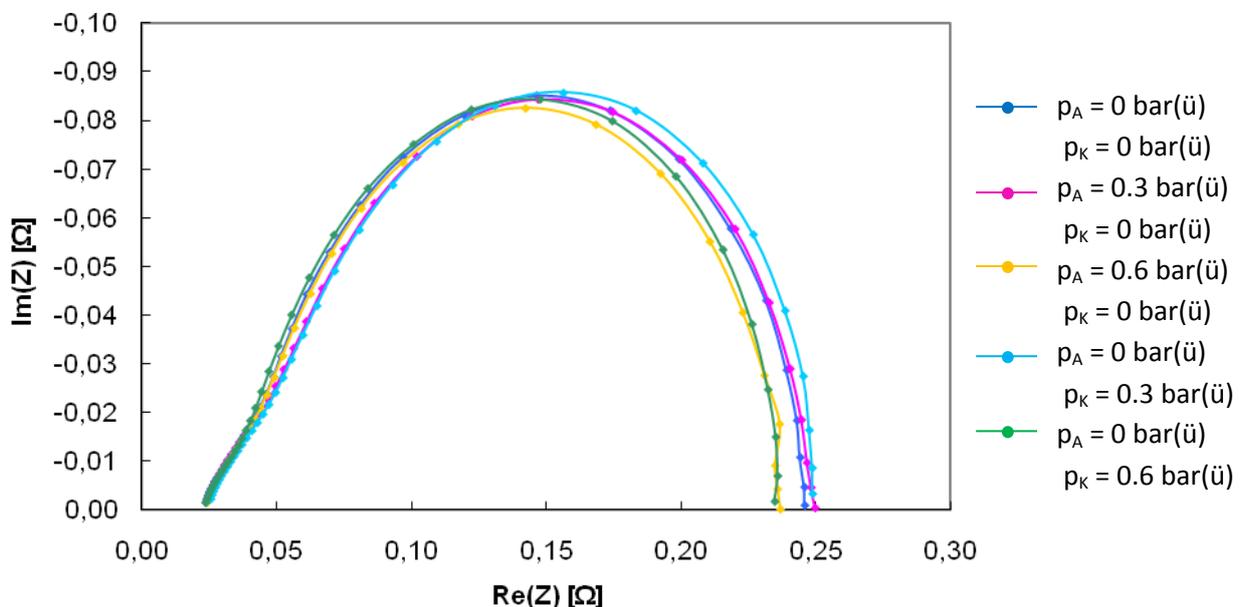


Abbildung 4.19: Nyquist-Diagramme bei $i_l = 200\text{ mA}$ bei Variation von $p_{A,K}$. $T = 70\text{ °C}$, $p_{Anpress} = 10\text{ bar}$, $r_{H_{A,K}} = 90\%$, $\lambda_{H_2} = 1,5$, $\lambda_{Luft} = 2,2$

In Abbildung 4.18 und Abbildung 4.19 sieht man nur einen geringen Einfluss des Drucks auf die jeweiligen Kennlinien. Eine Ausnahme war die Messung bei $p_A = 0\text{ bar(ü)}$, $p_K = 0,6\text{ bar(ü)}$ - hier ist ein schneller Abfall der Kennlinien bei

hohen Stromdichten erkennbar. In Abbildung 4.18 nahm die Zellspannung bei Stromdichten über $0,60 \text{ A/cm}^2$ deutlich ab, aber nach Austausch der MEA hatte die Polarisationskurve einen anderen Verlauf.

Die Zellspannung ist bei $p_A = p_K = 0 \text{ bar(ü)}$ am höchsten. Das heißt, der Druck in der Zelle sollte auf der Anodenseite und Kathodenseite annähernd, um MEA nicht zu zerstören und um eine maximale Zellspannung zu erhalten.

4.2.8 Einfluss der zusätzlichen Dichtung

Für die Messungen in Kapitel 4.2.7 und Kapitel 4.2.8 wurden zusätzliche Dichtungen eingesetzt, da die Zelle nicht gasdicht war. Zwei Dichtungen wurden in Form des Gasanschlussflansches ausgeschnitten bei den Gasanschlussflanschen eingelegt (siehe Abbildung 4.20). Mit Hilfe dieser Dichtungen war die Zelle gasdicht und der Druck am Ausgang konnte erhöht werden.



Abbildung 4.20: BPP, auf deren Gasanschluss die zwei geschnittene Dichtungen liegen.

Die Warburg-Impedanz entspricht der Gasdiffusion (siehe Kapitel 1.5). Wenn die Gasverteilung auf der MEA ausreichend ist, ist der Widerstand gering und daher wird eine hohe Zellspannung geliefert. Je gasdichter die Zelle ist, desto mehr Gase stehen für die Reaktion zur Verfügung.

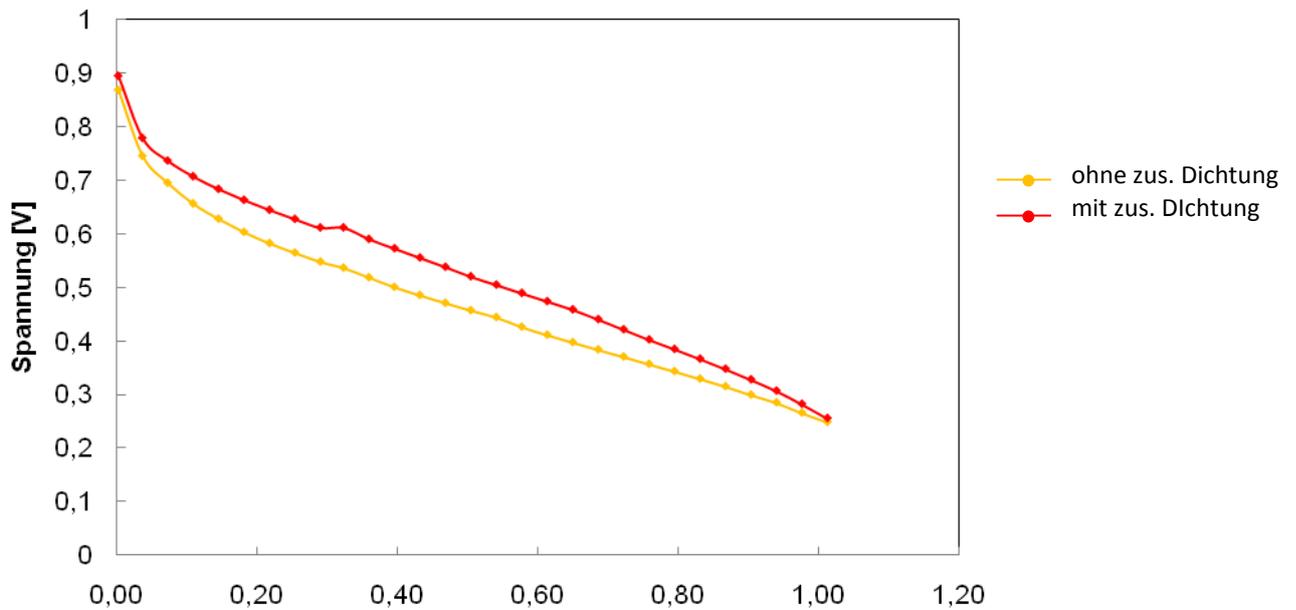


Abbildung 4.21: Polarisationskurve ohne und mit zusätzlicher Dichtungen. $T = 70\text{ °C}$, $p_{\text{Anpress}} = 10\text{ bar}$, $r.H_{A,K} = 90\%$, $\lambda_{H_2} = 1,5$, $\lambda_{\text{Luft}} = 2,2$, $p_{A,K} = 0\text{ bar(ü)}$

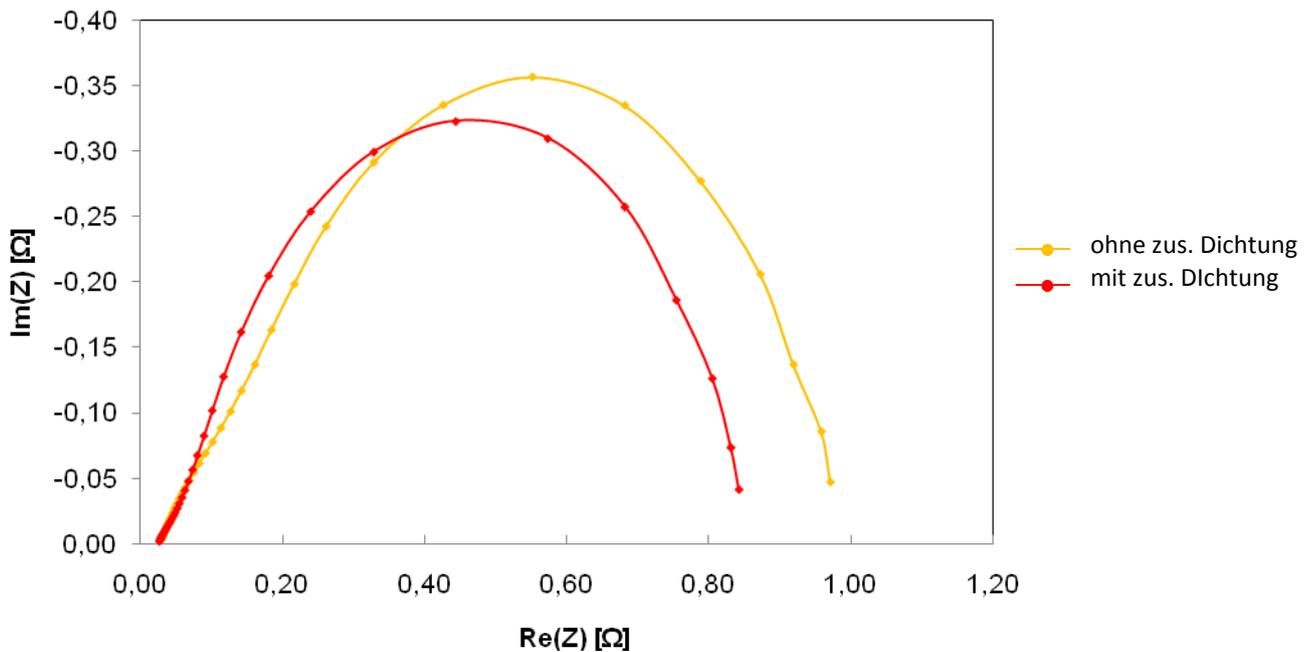


Abbildung 4.22: Nyquist-Diagramme bei $i_L = 50\text{ mA}$ ohne- und mit zusätzlicher Dichtungen. $T = 70\text{ °C}$, $p_{\text{Anpress}} = 10\text{ bar}$, $r.H_{A,K} = 90\%$, $\lambda_{H_2} = 1,5$, $\lambda_{\text{Luft}} = 2,2$, $p_{A,K} = 0\text{ bar(ü)}$

Der Membranwiderstand war mit und ohne der zusätzliche Dichtungen erwartungsgemäß gleich, aber die Summe aller Widerstände war deutlich unterschiedlich. Eine höhere Dichtigkeit der Zelle bewirkte eine Abnahme des Diffusionswiderstands (Messung mit zusätzlicher Dichtung). Deshalb wurde eine höhere Zellspannung geliefert.

4.2.9 Betrieb bei 25 °C

Die Zelle V1 wurde bei einer Zelltemperatur von 25 °C viermal mit der gleichen MEA vermessen.

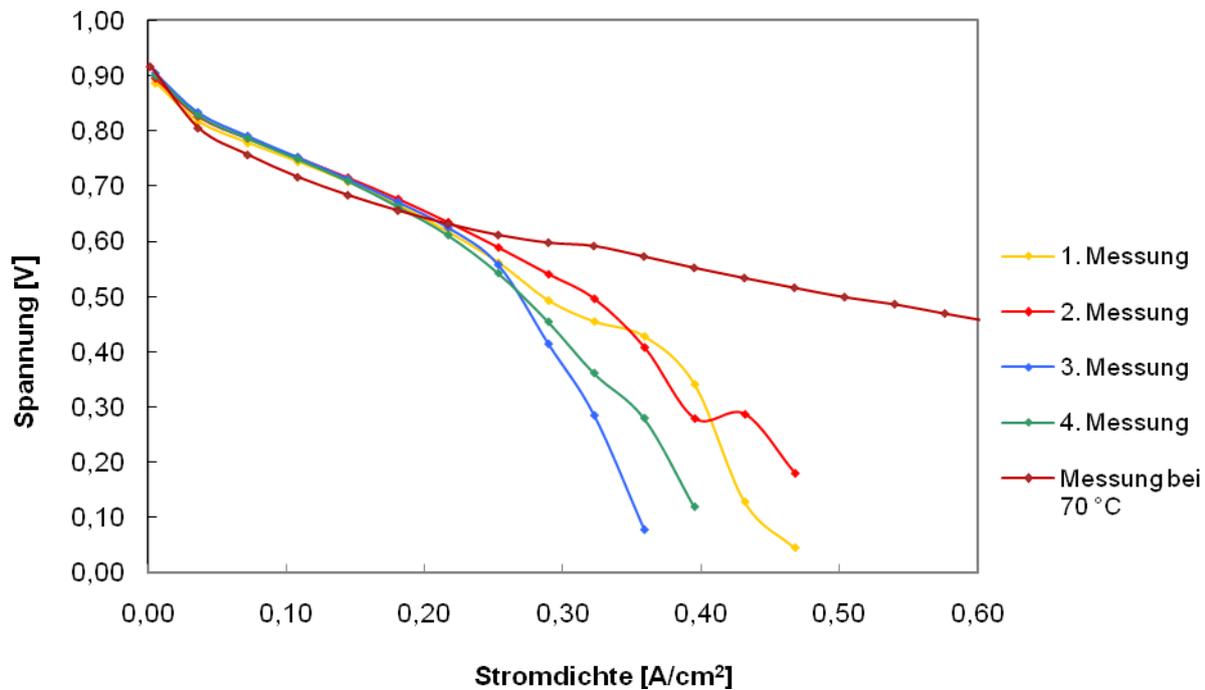


Abbildung 4.23: Polarisationskurve bei 25 °C, $p_{\text{Anpress}} = 10 \text{ bar}$, $r.H_{A,K} = 90 \%$, $\lambda_{H_2} = 1,5$, $\lambda_{\text{Luft}} = 2,2$, $p_{A,K} = 0 \text{ bar (ü)}$

Im Vergleich zu der Messung bei 70 °C war die Zellspannung bei einer Stromdichte um $0,05 \text{ A/cm}^2$ ein bisschen höher, und nahm bei einer Stromdichte von ca. $0,25 \text{ A/cm}^2$ plötzlich ab. Interessanterweise war keine Reproduzierbarkeit zu erkennen. Da bei 25 °C die Protonenleitfähigkeit von der MEA viel niedriger ist als bei 70 °C (vgl. [14]), ist der Protonenaustausch viel geringer. Darüber hinaus ist der Wassergehalt in der Luft, welcher für den Membranwiderstand stark verantwortlich ist (siehe Kapitel 4.2.4), deutlich niedriger als bei 70 °C. Deshalb ist die Zellspannung bei einer Temperatur von 25 °C niedriger.

4.2.10 Charakterisierung der Zelle V2

Das Ziel dieser Arbeit ist es, ein optimales Modell für die gradientenfreie Brennstoffzelle zu entwickeln. Für diesen Zweck wurden zwei unterschiedliche

Zelle (V1 mit 13 schmalen Kanälen, und V2 mit 6 breiten Kanälen) verglichen. Die Kanalbreite hat einen Einfluss auf die Aktivfläche und die Geschwindigkeit der Gase in den Kanälen. Bei den breiten Kanälen ist die Kontaktfläche mit den Elektroden kleiner, und die Gase fließen dabei langsamer. Die Kontaktfläche trägt zum Widerstand der Zelle bei, und die Geschwindigkeit des Gases hat einen Einfluss auf die Gasdiffusion (vgl. [14]). Zudem wurde ein charakteristischer Effekt für die Zelle V2 beobachtet (siehe Abbildung 4.24).

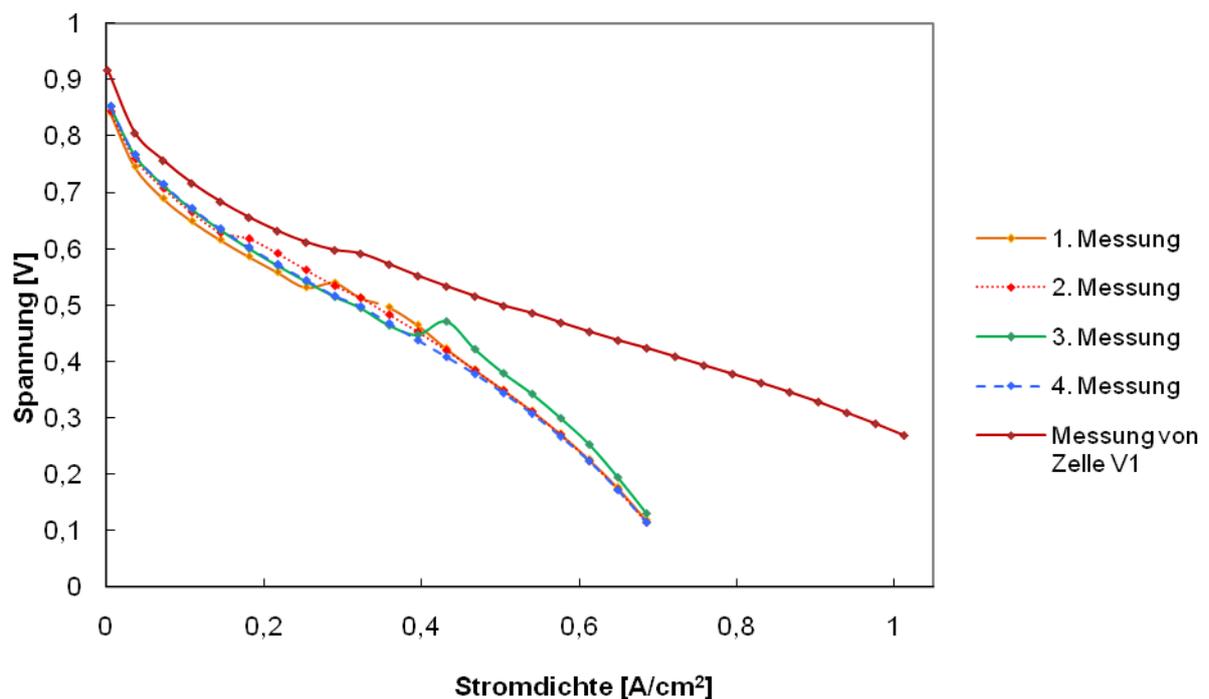


Abbildung 4.24: Polarisationskurve von Zelle V2, $T = 70\text{ °C}$, $p_{\text{Anpress}} = 10\text{ bar}$, $r \cdot H_{\text{A,K}} = 90\%$, $\lambda_{\text{H}_2} = 1,5$, $\lambda_{\text{Luft}} = 2,2$, $p_{\text{A,K}} = 0\text{ bar}$ (ü)

Die Kurven in Abbildung 4.24 wurden mit der gleichen MEA unter Standardbedingungen vier Mal hintereinander aufgenommen. Als Referenzkurve wurde eine Kurve von Zelle V1 mit den gleichen Parametern dargestellt. Generell war aufgrund der kleineren Kontaktflächen, die mit Zelle V2 gelieferte Zellspannung niedriger als die von Zelle V1.

Bei der ersten, zweiten und dritten Messung war eine Erhöhung der Zellspannung bei verschiedenen Stromdichten zu erkennen. Wenn flüssiges Wasser aus dem Gasauslass herauskam, nahm die Zellspannung zu. Da die Gasgeschwindigkeit der Gase nicht ausreichend war, das flüssige Wasser aus den Kanälen kontinuierlich zu entfernen, ergab sich eine Verstopfung der Kanäle mit Wasser. Unter eine Stöchiometrie von $\lambda_{\text{H}_2} = 1,5$ und $\lambda_{\text{Luft}} = 2,2$ ist

diese Verstopfung besonders hoch. Eine Möglichkeit, die Zelle V2 reproduzierbar zu betreiben, ist der Betrieb mit hohen Stöchiometrien.

5. Zusammenfassung

Bezüglich des Umweltaspektes wird die Brennstoffzelle zunehmend interessanter, da die Brennstoffzelle keine Emission von CO_2 hat und da sie einen hohen Wirkungsgrad hat. Die Brennstoffzelle wird als offenes System betrieben, da sie kontinuierlich mit Wasserstoff als Brenngas und einem Oxidanten (z.B. Luft) versorgt wird. Da bei der Reaktion ausschließlich Wasser entsteht, gibt es keine Belastung für die Umwelt.

Diese Masterarbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung von einer PEMFC (polymer electrolyte membrane fuel cell). Zur Bestimmung der Einflüsse der Betriebsparameter sowie der Kanalform auf die Zelleistung wurden zwei neue Brennstoffzellen entwickelt, die so genannte gradientenfreie Brennstoffzelle. Diese Zellen wurden im Gegenstrombetrieb betrieben, bei dem die beiden Versorgungsgase zueinander in gegensätzlicher Richtung fließen. Für die Variation der Parameter wurde ein Druckregler im bereits vorhandenen Teststand eingebaut.

Die Zellen wurden zunächst durch die gleiche Prozedur aktiviert und anschließend sowohl mit der Polarisationskurve als auch der Elektrochemischen Impedanz Spektroskopie (EIS) charakterisiert. Dabei wurden die Betriebsparameter (Zelle V1 oder Zelle V2, Zelltemperatur, Anpressdruck, relative Feuchtigkeit der Gase, Stöchiometrie und Drücke am Ausgang) verändert, und die Leistung der Zelle wurde betrachtet.

Einerseits liefert die Zelle V1 (mit 13 schmalen Kanälen) eine höhere Zellspannung, andererseits führt die Zelle V2 (mit 6 breiten Kanälen) zu einer geringen Leistung und zu keiner Reproduzierbarkeit. Die Zelltemperatur hängt mit der Protonenleitfähigkeit zusammen, deshalb ist die Zellspannung bei einer Temperatur von 70 °C maximal. Der Anpressdruck spielt eine untergeordnete große Rolle für die Brennstoffzelle. Eine hohe relative Feuchtigkeit wirkt sich positiv auf die Zelleistung aus. Die Feuchtigkeit auf der Kathodenseite hat einen deutlich höheren Einfluss auf die Zellperformance als die der Anodenseite. Ist jedoch die Wasserstoffstöchiometrie niedrig, ergibt sich eine

höhere Zellspannung aufgrund der geringeren Flüssigwassermenge in den Kanälen. Paradoxerweise liefert auch eine hohe Luftstöchiometrie eine gute Zelleistung. Für beide Stöchiometrie ist aber die Aussage gültig, dass eine Unterversorgung ($\lambda = 0,5$) eine deutliche Abnahme der Zellspannung bei hohen Stromstärken verursacht. Je höher der Druck am Ausgang ist, desto besser ist die Leistung gemäß der Reaktionskinetik.

Andere Faktoren, die die Zelleistung beeinflussen, sind die Gasdichtigkeit der Zelle und die Messreihenfolge. Ist die Zelle gasdicht, nimmt die Zellspannung deutlich zu. Dies hat auch einen Einfluss auf den Diffusionswiderstand. Je nach Messfolge verändert sich die Zelleistung bzw. der Widerstand.

Durch die umfangreiche Charakterisierung lässt sich für ein neues Modell der gradientenfreien Brennstoffzelle aussagen, dass die Kanäle schmal sein sollen und dass eine gasdichte Konstruktion sehr wichtig ist.

6.Literatur

- [1] Carl H.H., Wolf V., Elektrochemie, WILEY-VCH, 2005.
- [2] R.O.Hayre, S-W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz, Fuel Cell Fundamentals, Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, 2006.
- [3] J. Larminie, A. Dicks, Fuel Cell Systems Explained, Chichester, John Wiley & Sons, 2000.
- [4] K. Kordesch, A. Dicks, Fuel Cells and Their Applications, Weinheim, VCH, 1996.
- [5] Baumgartner W.R., Charakterisierung von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen, Dissertation, Graz, 2007
- [6] Mark E. Orazem, Bernard Tribollet, Electrochemical Impedance Spectroscopy (The ECS Series of Texts and Monographs), 2008
- [7] Entwicklung und Charakterisierung eines Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellenstapels, Diplomarbeit, Graz, 2007
- [8] Juanfang L., nobuyuki O., Eru, K., Litan, K.S., Transport phenomena within the porous cathode for a proton exchange membrane fuel cell, Journal of Power Sources 195, 6342-6348, 2010.
- [9] Baumgartner W.R., Auslegung einer Versuchsanlage zum Test von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen, Diplomarbeit, Graz, 2004.
- [10] Malkow T., Marco G De., Pilenga A., Honselaar M., Tsotridis G., Escribano S., Antoni L., Reißner R., Thalau O., Sitters E., Heinz G., Testing the voltage and the power as a function of the current density following an on/off profile versus time. Accelerated ageing on/off cycling test for a PEFC single cell, JRC scientific and technical reports, 2010.
- [11] Malkow T., Marco G De., Pilenga A., Honselaar M., Tsotridis G., Escribano S., Antoni L., Reißner R., Thalau O., Sitters E., Heinz G., Testing the voltage and power as function of current density. Polarisation curve for a PEFC single cell, JRC scientific and technical reports, 2010.

- [12] Xianguo L., Imran S., Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow field designs, International Journal of Hydrogen Energy 30, 359-371, 2005.
- [13] Japan Automobile Research Institute, Single Cell Test Protocol for Evaluating the Influence of Impurities in Hydrogen on Fuel Cell Performance, 2004.
- [14] Yoichi T., In-Chul H., Shigeo A., Masao S., Proton conduction in Nafion composite membranes filled with mesoporous silica, Journal of Power Sources, Volume 171, Issue 2, 530-534, 2007.
- [15] V. A. Sethuraman, John W. W., Andrew T. H., Marianne P., Lesia V. P., Importance of catalyst stability vis-à-vis hydrogen peroxide formation rates in PEM fuel cell electrodes, Electrochimica Acta 54, 5571-5582, 2009.

7. Abbildungsverzeichnis

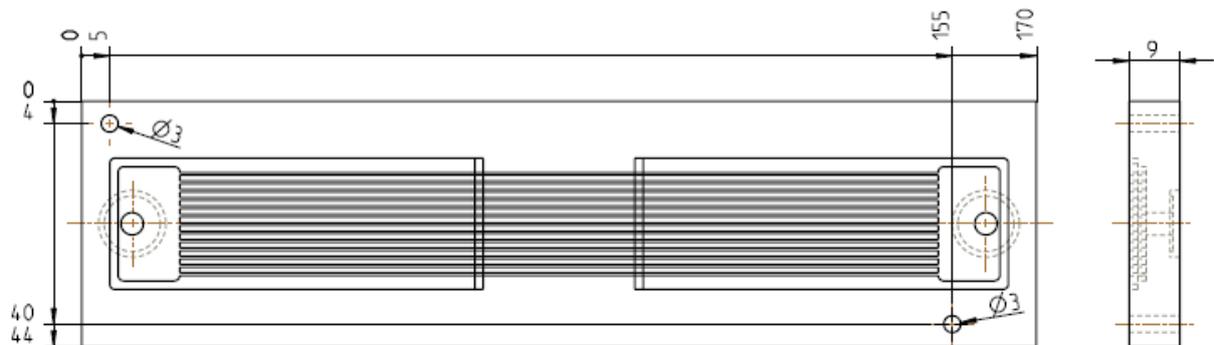
Abbildung 1.1: Prinzip und Typen von Brennstoffzellen	2
Abbildung 1.2: Vergleich des Wirkungsgrades der Brennstoffzelle mit dem der Verbrennungskraftmaschine	5
Abbildung 1.3: Theoretische und reale Polarisationskurve für eine Brennstoffzelle	5
Abbildung 1.4: Graphische Darstellung eines idealen Nyquist-Diagramms mit einem einfachen Ersatzschaubild. Bei kleinen Frequenzen wird die Summe des Durchtrittswiderstands R_{CT} und Elektrolytwiderstands R_E ausgelesen. Bei hohen Frequenzen entspricht der Schnittpunkt mit der Abszisse dem R_E	9
Abbildung 1.5: Ersatzschaltbild einer PEMFC: R_A , R_C und R_M entsprechen den ohmschen Widerständen von Anode, Kathode und Membran. Q_A , Q_C und Q_D entsprechen den Constant Phase Elements der Anode, Kathode und Diffusion. Nernst-Widerstand ist der Widerstand der Diffusion [3].	12
Abbildung 1.6: Skizze der Dreiphasengrenzschicht Elektrolyt-Gas-Katalysator [5].	13
Abbildung 1.7: Gaskonzentration im Gegenstrombetrieb	14
Abbildung 1.8: Typische Umgebung von Teststand für Brennstoffzelle	16
Abbildung 1.9: Beschreibung des On-Off-Schnellalterungstests: Das oben gezeigte Diagramm inkludiert den Startup Prozess, und das unten dargestellte Diagramm entspricht der Detaildarstellung mit dem Ende der Konditionierung, der Polarisationskurven und den On-Off Zyklen, wobei $i_{load} = 0,8$ A/cm ² , $\lambda_{fuel} = 1,2$, $\lambda_{ox} = 2$ ist.....	20
Abbildung 2.1: Pin-type-flow-field	23
Abbildung 2.2: Series-parallel-flow-field	23
Abbildung 2.3: Single serpentine flow channel	24
Abbildung 2.4: eine Bipolarplatte für ehemalige Messung.....	25
	71

Abbildung 2.5: Gewölbte MEA nach der Messung mittels der BPP in Abbildung 2.4.....	26
Abbildung 2.6: Dichtung nach der Messung mittels der BPP in Abbildung 2.4	26
Abbildung 2.7: Elcometer 4340	28
Abbildung 2.8: Aktivschicht mit Dichtungen	29
Abbildung 2.9: Anode V1.....	31
Abbildung 2.10: Kathode V1.....	32
Abbildung 2.11: Anode V2.....	32
Abbildung 2.12: Kathode V2.....	33
Abbildung 2.13: Teflonplatte auf BPP von Anode V1.....	34
Abbildung 2.14: Stromabnehmerplatte	34
Abbildung 2.15: Endplatte mit Schläuchen zum „Julabo“.....	35
Abbildung 2.16: Die zusammengebaute Brennstoffzelle	35
Abbildung 2.17: Explosionszeichnung der Brennstoffzelle	36
Abbildung 3.1: Teststand.....	37
Abbildung 3.2: Gasflussplann	39
Abbildung 3.3: Zusammenhang zwischen der relativen Befeuchtung des Gases und der Temperatur der Befeuchter bei Zelltemperatur von 70 °C (strichliert) und 90 °C (durchgezogen).....	41
Abbildung 3.4: Polarisationskurven unter Referenzbedingungen	44
Abbildung 3.5: eine Polarisationskurve von Mittelwert und Standardabweichungen der sechs Kurven in Abbildung 3.4.....	44
Abbildung 4.1: Polarisationskurven bei Zelltemperatur von 70 °C und 90°C. 50	
Abbildung 4.2: Nyquist-Diagramme bei $I_L = 50$ mA bei Zelltemperatur von 70 °C und 90°C.	50
Abbildung 4.3: Polarisationskurven unter Standardbedingungen, die mit gewisser Reihenfolge aufgenommen wurden.....	51
Abbildung 4.4: Polarisationskurven bei Variation des Anpressdrucks.	52
Abbildung 4.5: Nyquist-Diagramme bei $I_L=50$ mA bei Variation des Anpressdrucks.	52
Abbildung 4.6: Polarisationskurven bei Variation der r.H.....	53
Abbildung 4.7: Nyquist-Diagramme bei $I_L = 50$ mA bei Variation der r.H..	54
Abbildung 4.8: Polarisationskurven bei Variation der $r.H_A$	55
Abbildung 4.9: Nyquist-Diagramme bei $I_L = 50$ mA bei Variation der $r.H_A$	55
Abbildung 4.10: Polarisationskurven bei Variation der $r.H_K$	56
Abbildung 4.11: Nyquist-Diagramm bei $I_L = 50$ mA bei Variation der $r.H_K$	56
Abbildung 4.12: Polarisationskurven bei Variation der λ_{H_2}	57
Abbildung 4.13: Nyquist-Diagramme bei $I_L = 100$ mA bei Variation der λ_{H_2}	58
Abbildung 4.14: Polarisationskurve bei Variation von Luftstöchiometrie.	59
Abbildung 4.15: Nyquist-Diagramme bei $i_L = 50$ mA Variation von Luftstöchiometrie.	59
Abbildung 4.16: Polarisationskurven bei Variation von $p_{A,K}$	61
Abbildung 4.17: Nyquist-Diagramme bei $i_L = 50$ mA bei Variation von $p_{A,K}$	61
Abbildung 4.18: Polarisationskurve bei Variation von $p_{A,K}$	62
Abbildung 4.19: Nyquist-Diagramme bei $i_L = 200$ mA bei Variation von $p_{A,K}$	62
Abbildung 4.20: BPP, auf deren Gasanschluss die zwei geschnittene Dichtungen liegen.	63
Abbildung 4.21: Polarisationskurve ohne und mit zusätzlicher Dichtungen.	64
Abbildung 4.22: Nyquist-Diagramme bei $i_L = 50$ mA ohne- und mit zusätzlicher Dichtungen.	64
Abbildung 4.23: Polarisationskurve bei 25 °C.	65
Abbildung 4.24: Polarisationskurve von Zelle V2.....	66

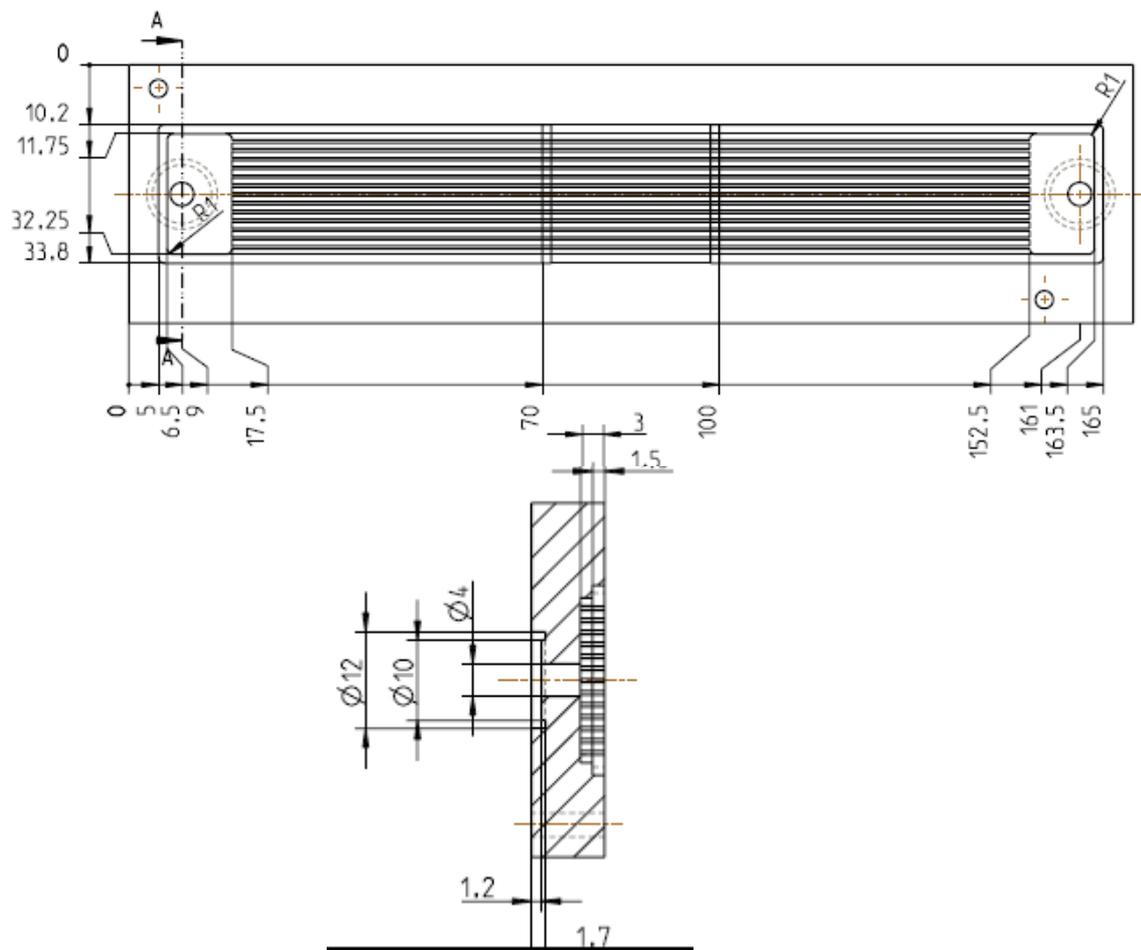
8. Anhang A- Konstruktionszeichnungen

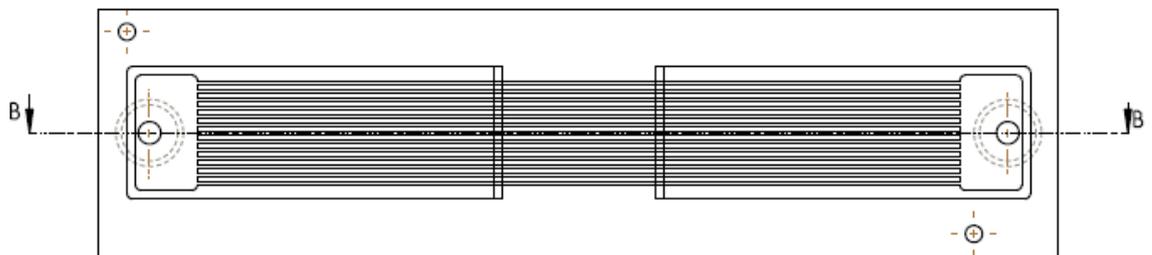
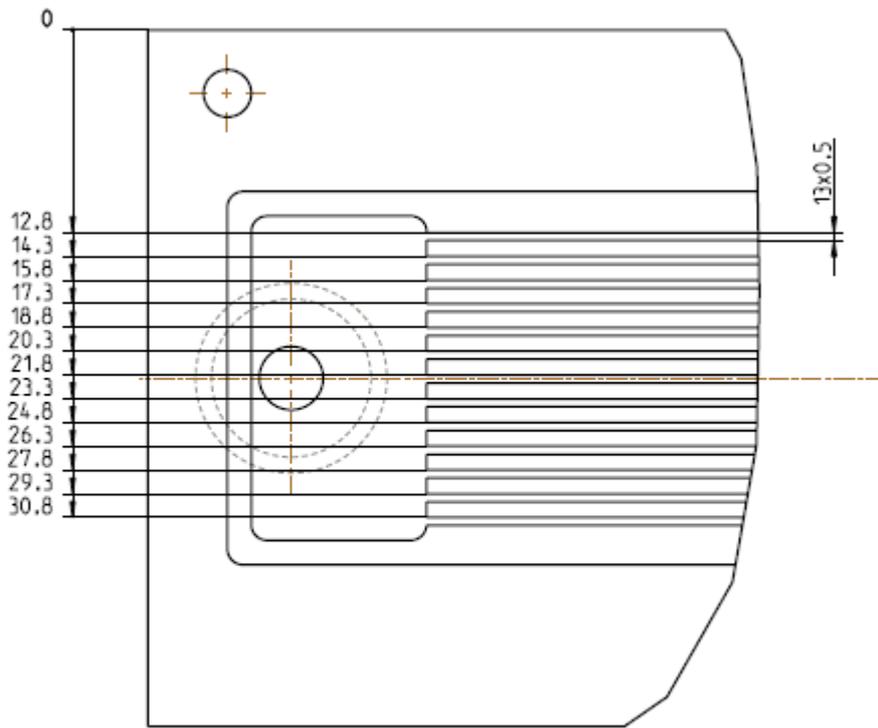
1. Auslegung der Anode V1

Hauptabmessungen und Zentrierbohrungen

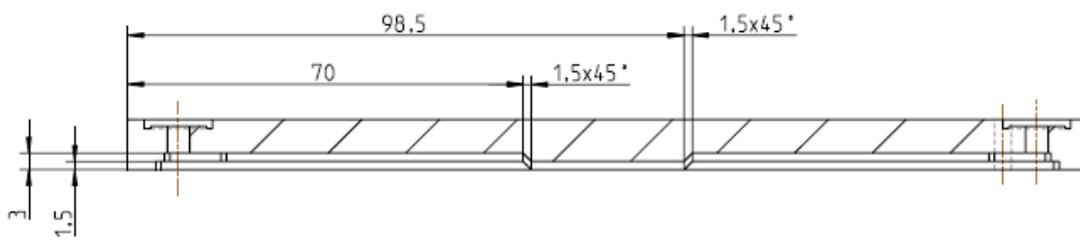


Vertiefung fuer die Telfon-Plaettchen & Gas Ein/Auslass



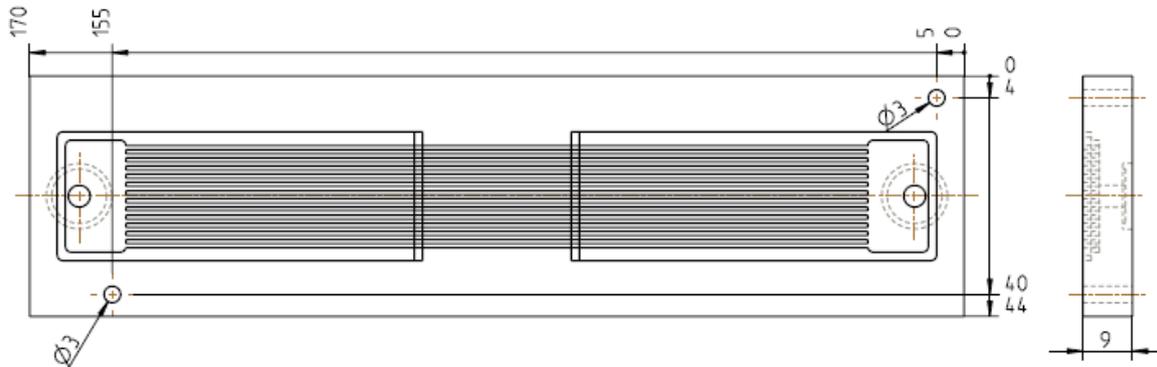


SCHNITT B-B

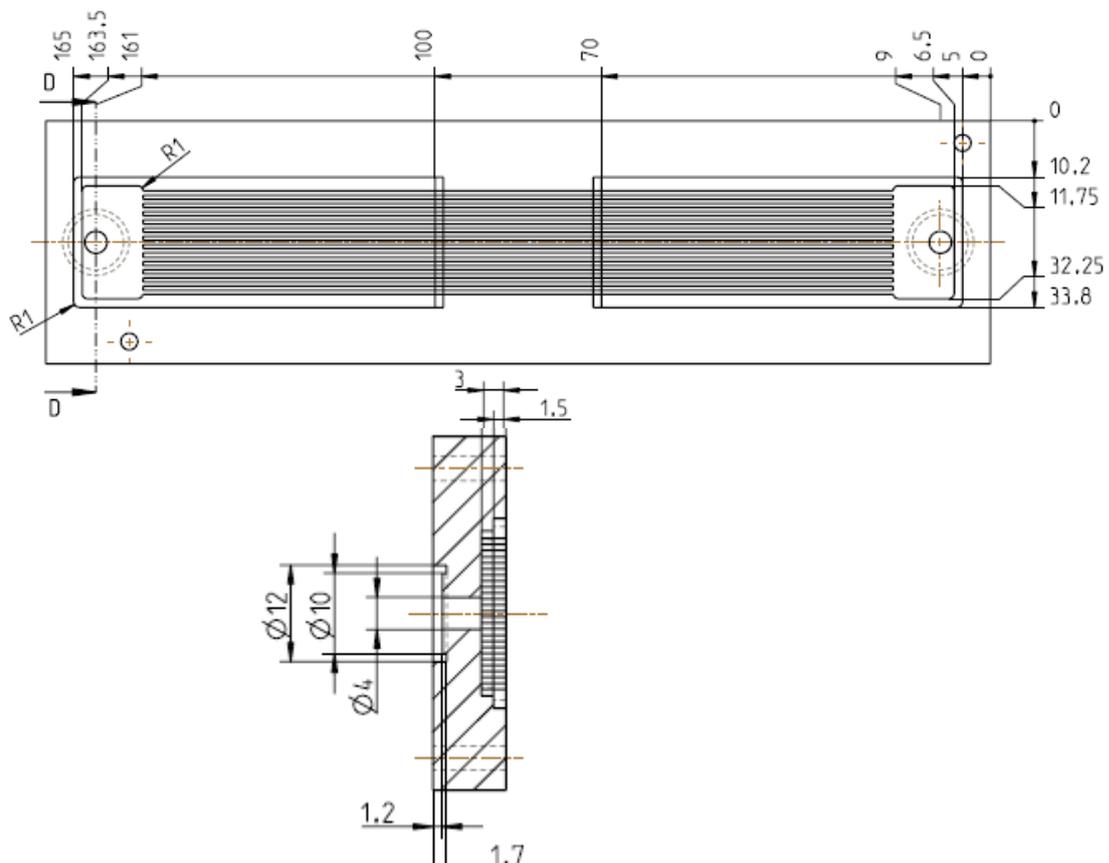


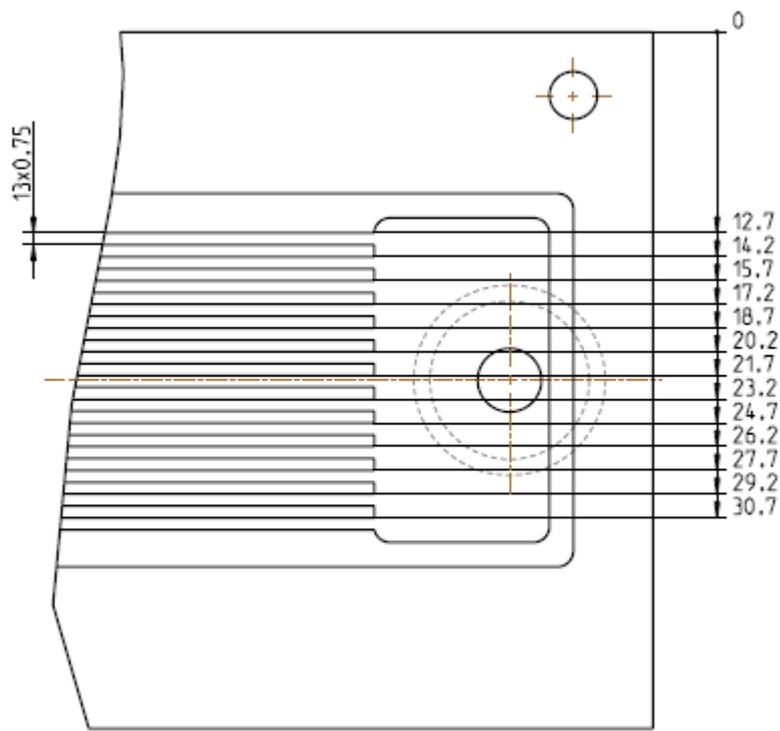
2. Auslegung von Kathode V1

Hauptabmessungen und Zentrierbohrungen

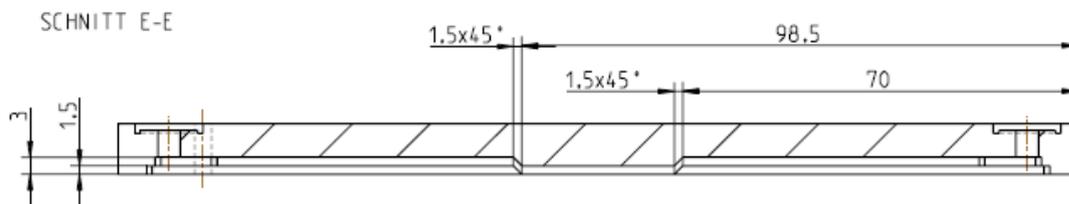
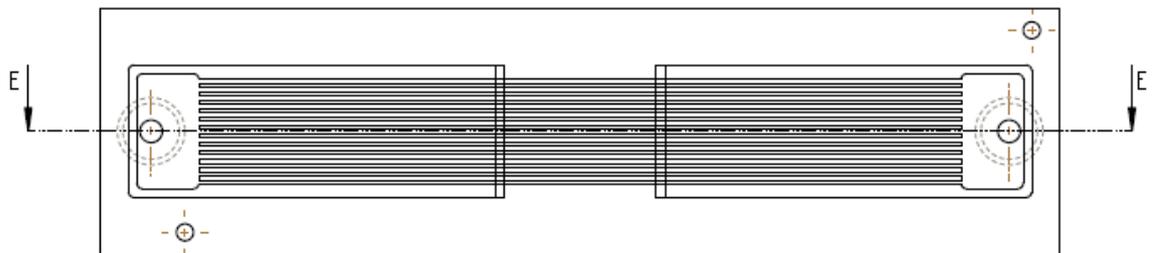


Vertiefung fuer die Teflon-Plaettchen & Gas Ein/Auslass



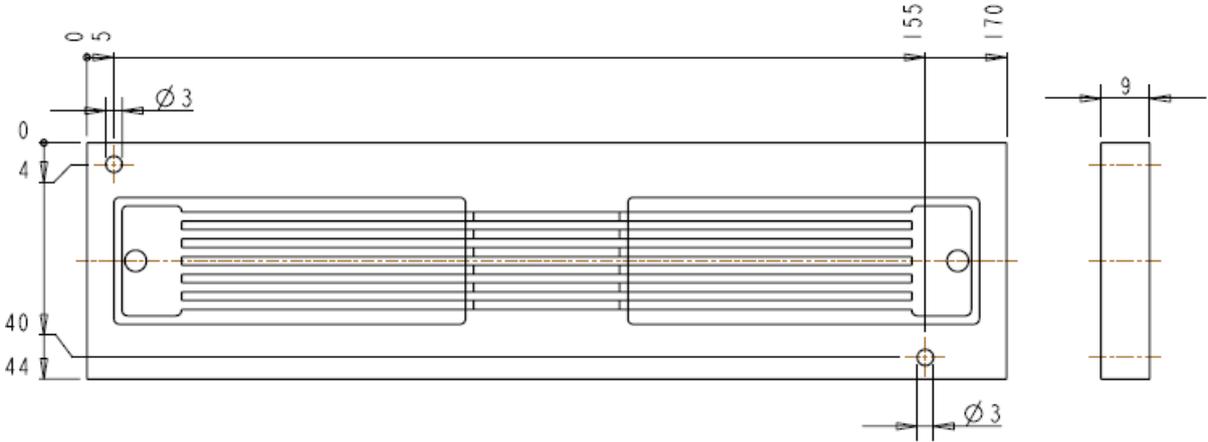


MASSTAB 7:2

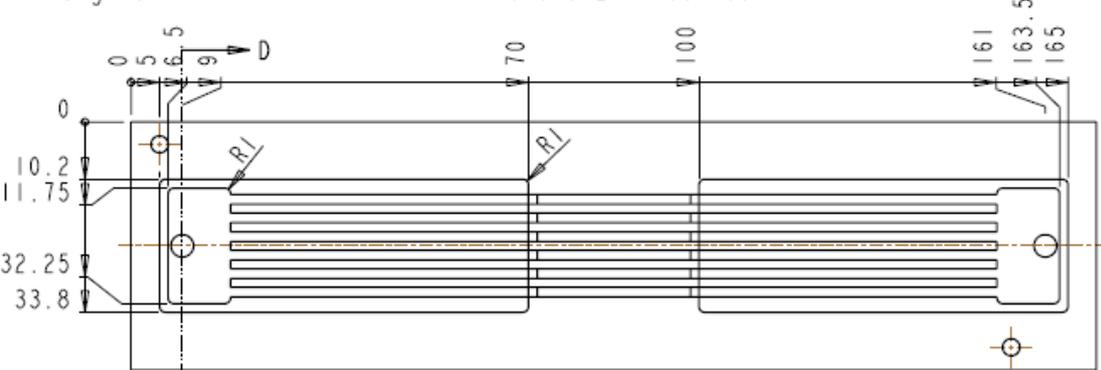


3. Auslegung von Anode V2

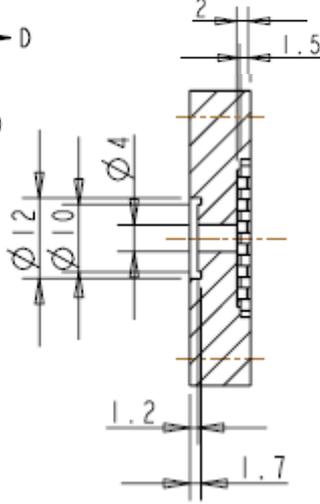
Hauptabmessungen und Zentrierbohrungen

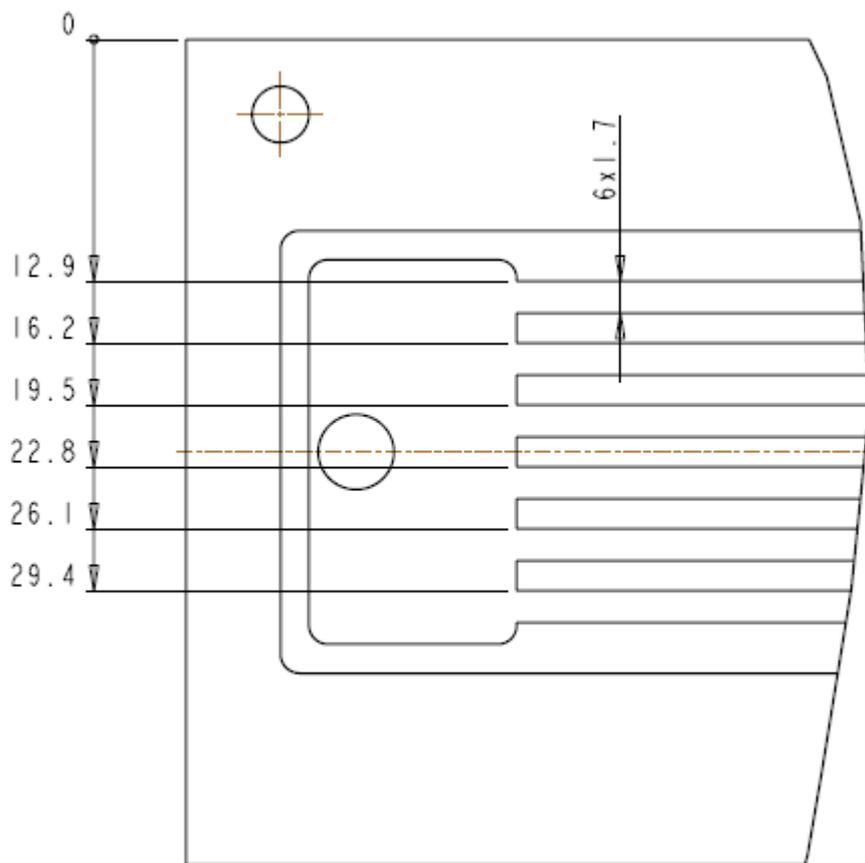


Vertiefung fuer die Teflon-Plaettchen & Gas Ein/Auslass

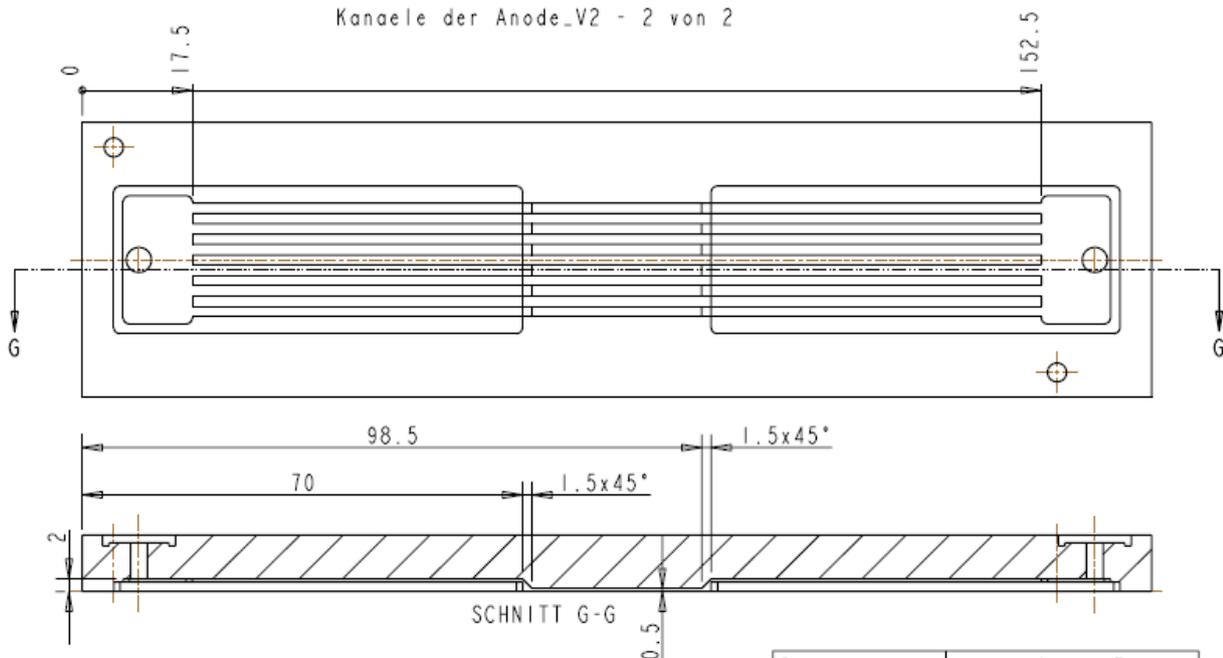


SCHNITT D-D



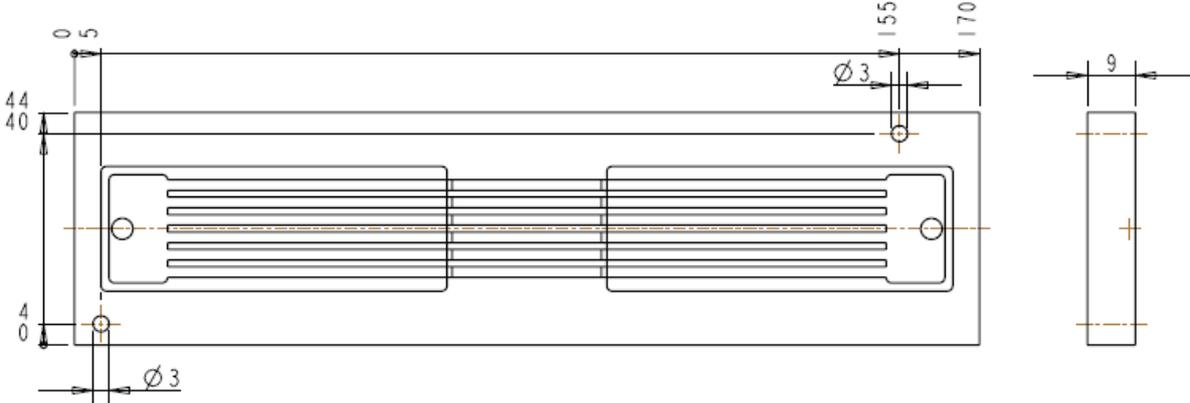


Kanaele der Anode_V2 - 2 von 2

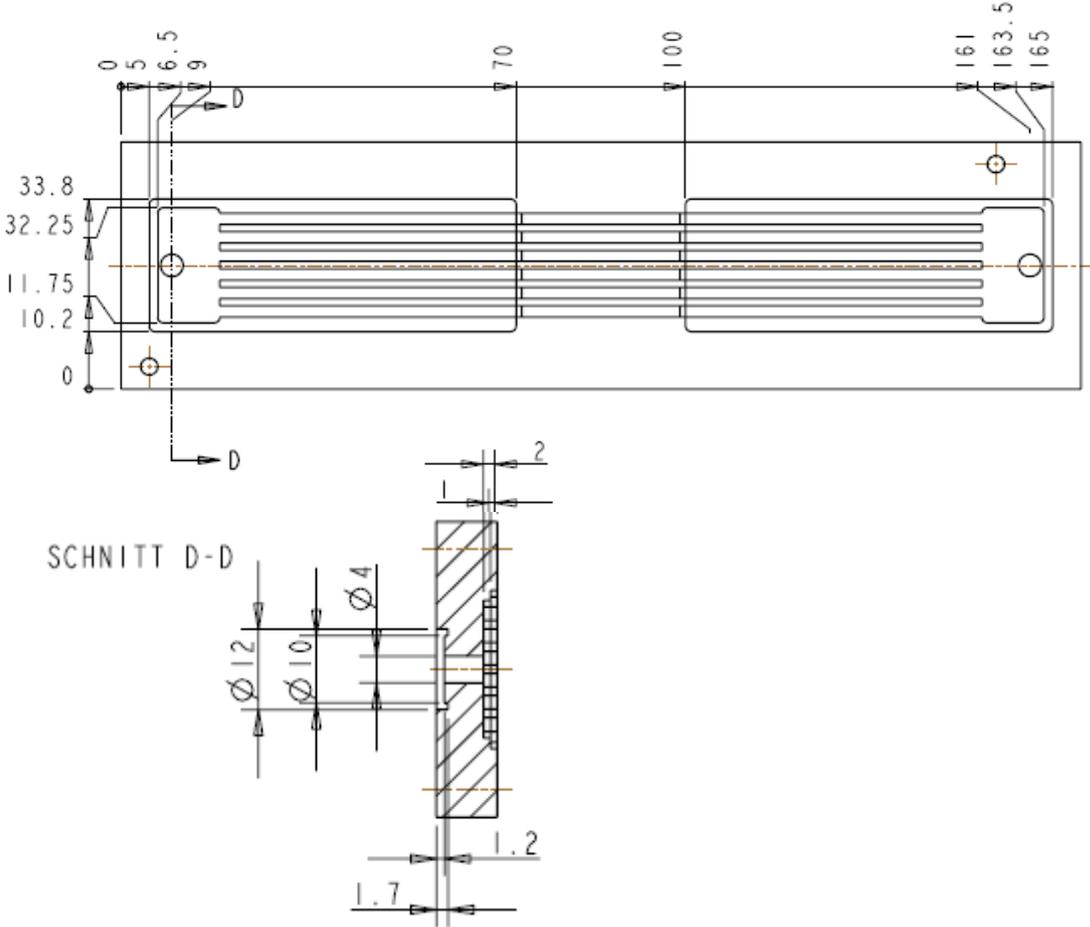


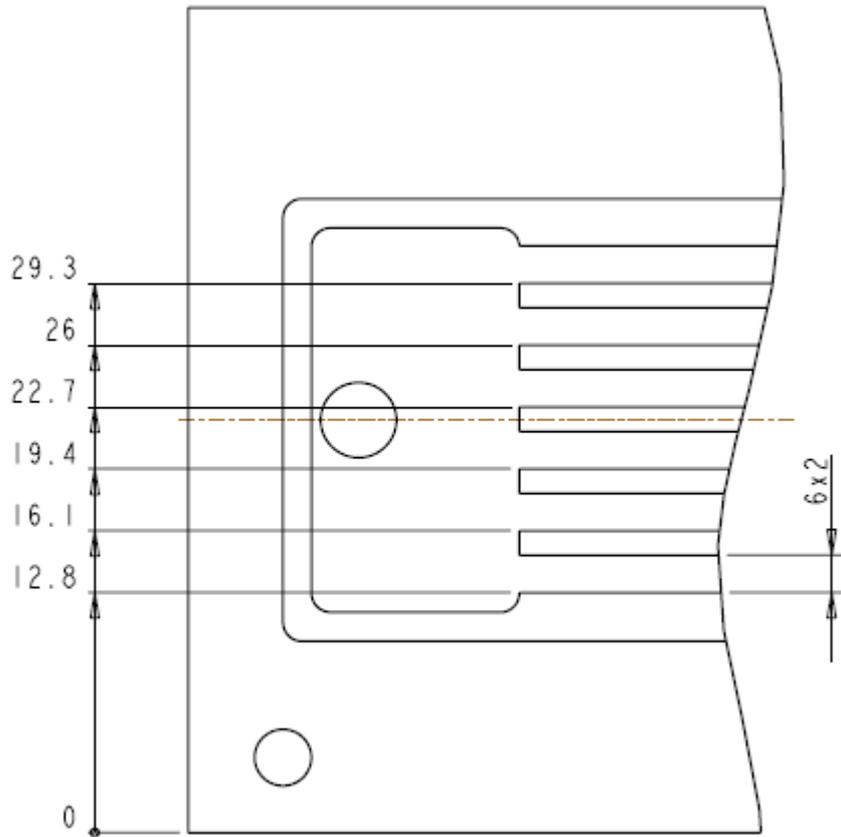
4. Auslegung von Kathode V2

Hauptabmessungen und Zentrierbohrungen

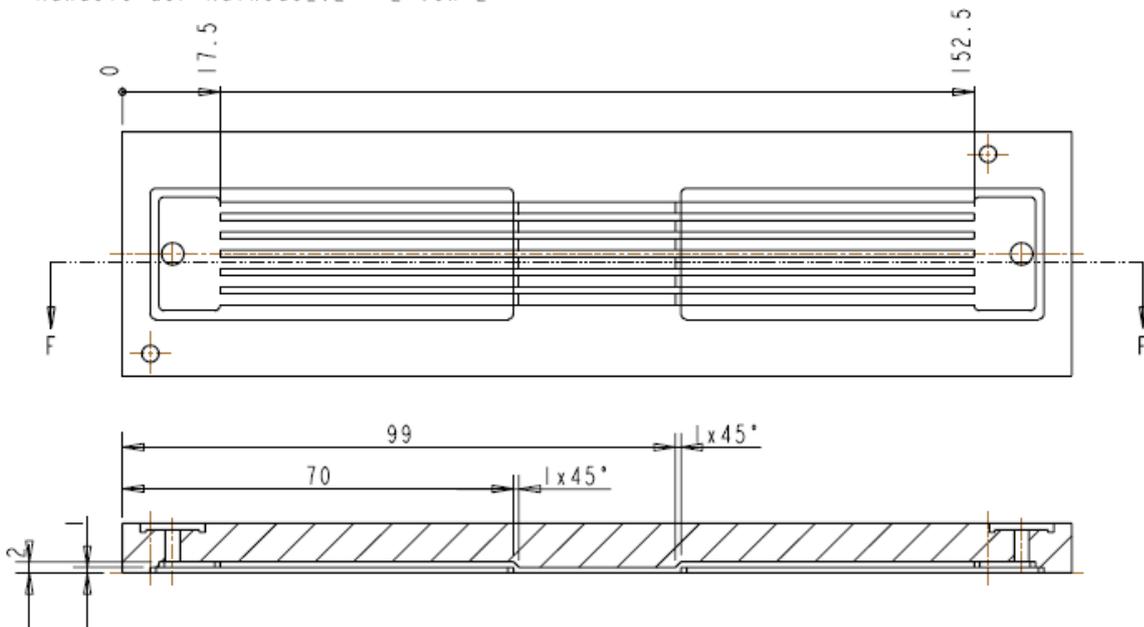


Vertiefung fuer die Teflon-Plaettchen & Gas Ein/Auslass





Kanaele der Kathode_V2 - 2 von 2



9. Anhang B - Anpressdruckmessung Zelle V1

