



Matthias Ranz, BSc

Die Kontrolle der Gasfeuchte und deren Auswirkung auf die Performance einer Brennstoffzelle

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur
Masterstudium Technische Physik

eingereicht an der
Technischen Universität Graz

Betreuer

Ao.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Gernot Pottlacher
Institut für Experimentalphysik

Assoc.Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Viktor Hacker
Institut für Chemische Verfahrens- und Umwelttechnik

Graz, November 2019

Eidstattliche Erklärung

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

Das TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

.....
Matthias Ranz

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den zahlreichen Freunden und Bekannten bedanken, welche mir über die Zeit meines Studiums zur Seite gestanden sind und mich beim Erstellen dieser Arbeit unterstützt haben.

Ein besonderer Dank gilt hierbei meinem Betreuer Bernhard Marius, der in schwierigen, sowie in erfolgreichen Zeiten mit den richtigen Worten und Gesten meine Freude und Begeisterung für diese Arbeit geweckt hat. Ebenso möchte ich mich bei Prof. Gernot Pottlacher und Prof. Viktor Hacker für das Vertrauen in meine Arbeitsweise und die Unterstützung, welche mir stets gewährleistet wurde, bedanken.

Meinen Kollegen Kurt und Max möchte ich danken, dafür dass sie mir durch zahlreiche Erklärungen den Einstieg in das Themengebiet der Chemie und Verfahrenstechnik erleichtert haben.

Für die wundervolle Studienzeit möchte ich mich vor allem bei meinen Freunden und Physikerkollegen, Thomas, Flo, Fabian, Jojo, Peter und Atü bedanken. Ohne die zahlreichen Vor- und Nachbereitungsstunden für sämtliche Übungen und Prüfungen, könnte ich nun nicht auf eine erfolgreiche Zeit zurückblicken.

Ganz besonders möchte ich mich beim Pepsch bedanken, für das reibungslose Zusammenleben in den letzten sieben Jahren und für die besondere Freundschaft, die sich dadurch entwickeln konnte.

Der größte Dank gebührt meinen Eltern Gerti und Sepp und meinen Geschwistern Bernhard und Gabriel für das große Vertrauen in mich und die bedingungslose Unterstützung jeder meiner Entscheidungen. Danke, dass ihr mir die Zeit und die finanziellen Mittel zur Verfügung gestellt habt, meinen Studentraum verwirklichen zu können.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Befeuchtung von Reaktivgasen, der Messung der relativen Feuchtigkeit und deren Auswirkung auf die Performance von Polymerelektrolytbrennstoffzellen (PEFC).

Es wurden kapazitive Polymersensoren in einen Teststand verbaut, um die Gastemperatur und Gasfeuchte unmittelbar vor Eintritt der Gase in die Brennstoffzelle zu messen. Die Gasbefeuchtung wird über sogenannte „Bubble-Humidifier“ realisiert. Um eine reproduzierbare und stabile Gasfeuchte im Teststand zu erreichen, wurde das Befeuchtungssystem neu konzipiert. Das Heizungssystem des Teststandes wurde erweitert und die Steuerungsparameter der Heizungssteuerung wurden optimiert.

Der Einfluss der relativen Gasfeuchte auf die Performance einer PEFC wurde in detaillierten Experimenten gezeigt. Die Versuche wurden sowohl an kommerziell erhältlichen Membranen, als auch an am Institut hergestellten Membran-Elektroden-Einheiten durchgeführt. Polarisationskurven der Brennstoffzelle wurden bei unterschiedlichen Druckbedingungen aufgenommen und deren Verhalten in Bezug auf den Wasserhaushalt der Brennstoffzelle analysiert.

Der Wasserhaushalt einer Brennstoffzelle und die damit verbundenen Phänomene wie „electro-osmotic drag“, „back-diffusion“, Zellflutung und hydraulische Permeation werden vorgestellt. Ergebnisse aus Neutronenradiographie Experimenten zum Wasserhaushalt in der Brennstoffzelle werden gezeigt und diskutiert. Hierfür wird ein Feuchtigkeitsmodell der Brennstoffzelle entwickelt, welches die theoretische Gasfeuchte der Reaktivgase entlang des „Flowfields“ der Zelle, unter Berücksichtigung der Betriebsparameter und des durch die Sauerstoffreduktionsreaktion erzeugten Wassers, abschätzt.

Das Feuchtemodell der Brennstoffzelle wird verwendet um ideale Betriebsparameter zur Steigerung der Zellperformance zu finden. Die experimentelle Realisierung dieser Betriebsbedingungen wird mit ortsaufgelösten Stromdichteverteilungen dokumentiert und der sich hierbei ergebende Wasserhaushalt der Zelle diskutiert.

Abstract

The Control of Gas Humidification and its Impact on the Performance of Fuel Cells

This thesis deals with the humidification of reactive gases, the measurement of relative humidity and its impact on the performance of polymer electrolyte fuel cells (PEFC).

Capacitive polymer sensors have been implemented in a test bench to measure gas temperature and humidity just before the entrance of the fuel cell. The gas humidification is realized through bubble humidifiers, where reactive gases are blown through a water bath. To achieve a steady and reproducible relative humidity of the gases in the test bench, the humidification system has been redesigned. Moreover, the heating system was expanded and its control parameters were optimized.

The influence of the relative humidity on the performance of a PEFC is shown in detailed experiments, where tests have been conducted on commercially available as well as at the institute made membrane electrode assemblies. Polarisation curves of the fuel cells were performed at different pressure conditions and discussed within the context of water management in the cell. Water management in PEFC's and various linked phenomena like the electro-osmotic drag, back-diffusion, cell flooding and hydraulic permeation are presented. Results from in situ neutron scattering experiments dealing with water management are discussed.

A model of the evolution of relative humidity within the cell meander has been developed, taking into consideration the operating conditions and the water produced by the oxygen reduction reaction. This humidity distribution model is used to optimize operating conditions and cell performance respectively. The experimental realization of said operating conditions as well as a detailed current density distribution of the PEFC is shown. Moreover, an analysis of the humidification and water distribution within the flow field is given.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Wasserhaushalt in einer PEFC	3
2.1	Wassergehalt der Nafionmembran	3
2.2	Protonenleitfähigkeit der Membran	4
2.3	Wasserhaushalt in einer Brennstoffzelle	5
2.4	Zerstörungsfreie in situ Diagnose durch Neutronenradiographie	10
3	Modifikationen am Teststand	15
3.1	Modifikation der Befeuchter	16
3.2	Zusätzliche Steuerung und Beheizung der Gasleitungen nach Befeuchtung	18
3.3	Feuchtigkeitsmessung der Reaktivgase	19
3.4	PID-Regler Steuerung der Zusatzheizungen	21
3.5	Kanal zur Überbrückung der Zelle	22
4	Messmethoden am Teststand für PEFC	23
4.1	„Massflow-Controller“	23
4.2	Temperaturmessung	24
4.2.1	Funktionsweise	24
4.2.2	Drift von Thermoelementen	25
4.2.3	Messunsicherheit von Thermoelementen	26
4.3	Feuchtigkeitsmessung	26
4.3.1	Feuchtemessung in Gasen	28
4.4	Überprüfung der Feuchtesensoren in Wasserstoffatmosphäre	32
4.5	Segmentierte Strommessung	37
4.6	Strom- und Spannungsmessung	37
5	Die Vermessung der Zelle	39
5.1	Vorbereitung und Aufbau der Zelle	39
5.1.1	Einbau der Membran	39
5.1.2	Druck- und Dichtetest	39
5.2	Aktivierung der Zelle	39
5.3	Konditionierung der Zelle	41
5.3.1	Konditionierungsvorgang	41
5.4	Drucktest an kommerzieller Membran	42
5.4.1	Charakterisierung der Membran	42
5.4.2	Versuchsablauf des Drucktest 1	43
5.4.3	Polarisationskurve der kommerziellen Membran	44
5.4.4	Berechnung der Gasmenge in Abhängigkeit des Stöchiometriefaktors	55
5.4.5	Berechnung der Abgasfeuchtigkeit des Kathodengases	56
5.5	Versuche an Membran II	59
5.5.1	Charakterisierung der Membran	59

5.5.2	Temperaturvariationen	60
5.6	Einfluss der Betriebsparameter einer Brennstoffzelle auf die Gasfeuchte	66
5.7	Zellbetrieb unter optimierten Bedingungen	70
5.7.1	Selbstbefeuchtung der Membran II	72
6	Zusammenfassung und Ausblick	77
6.1	Kontrolle der Gasfeuchte	77
6.2	Feuchtesensoren in Wasserstoffatmosphäre	77
6.3	Messungen an PE-Brennstoffzellen	78
7	Anhang	83
7.1	Berechnung des Xover-Stroms	83
7.2	Programm zur Simulation des Wasserhaushaltes	83

Abkürzungsverzeichnis

CCM	...	Katalysatorbeschichtete Membran (engl. Catalist Coated Membrane)
CV	...	Zyklovoltametrie, Zyklovoltamogramm (engl. Cyclo Voltametry)
EIS	...	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (engl. Electrochemical Impedance Spectroscopy)
EOF	...	Electroosmotischer Fluss
GDL	...	Gasdiffusionsschicht (engl. Gas Diffusion Layer)
MEA	...	Membran-Elektrodeneinheit (engl. Membran Electrode Assembly)
PEM-FC	...	Protonenaustauschmembran Brennstoffzelle (engl. Proton Exchange Membran Fuel Cell)
PEFC	...	Polymerelektrolytbrennstoffzelle (engl. Polymer Electrolyte Fuel Cell)
PE	...	Polymer Elektrolyt
OCV	...	Spannung bei offenem Stromkreis (engl. Open Circuit Voltage)
ORR	...	Sauerstoff Reduktionsreaktion (engl. Oxidation Reduction Reaktion)
SA	...	Synthetische Luft (engl. Synthetic Air)

Symbole

e_w	...	Sättigungsdampfdruck von Wasser in Luft
f_{abs}	...	Absolute Feuchtigkeit
f_{max}	...	Absolute Sättigungsfeuchtigkeit von Wasser in Luft
F	...	Faradaykonstante
I	...	Stromstärke
j	...	Stromdichte
l_n	...	Normliter (Einheit)
p	...	Druck über Atmosphärendruck außer explizit als Absolutdruck gekennzeichnet
p_i	...	Partialdruck der Komponente i
R	...	Allgemeine Gaskonstante
R_{H_2O}	...	Spezielle Gaskonstante für Wasser
U	...	Spannung
t	...	Zeit
T_{Zelle}	...	Zelltemperatur in °C
T_p	...	Taupunkt
\dot{V}	...	Volumenfluss
λ	...	Stöchiometrie
φ	...	relative Gasfeuchte

1 Einleitung

Die unerträgliche Leichtigkeit des Wasserstoffs

„Was also soll man wählen? Das Schwere oder das Leichte? Parmenides hat sich diese Frage im sechsten Jahrhundert vor Christus gestellt. Er sah die ganze Welt in Gegensatzpaare aufgeteilt: Licht – Dunkel; Feinheit – Grobheit; Wärme – Kälte; Sein – Nichtsein. Er betrachtete den einen Pol (Licht, Feinheit, Wärme, Sein) als positiv, den anderen als negativ. Eine solche Aufteilung sieht kinderleicht aus, bringt jedoch eine Schwierigkeit mit sich: was ist positiv, das Schwere oder das Leichte? “ [1]

Zieht man Wasserstoff als Energieträger der Zukunft in Betracht, stößt man bald auf die verblüffend geringe Dichte dieses Gases - die beinahe unendlich wirkende Leichtigkeit des Wasserstoffs. Um ein Wasserstofffahrzeug voll zu bedanken reichen in etwa 5 kg Wasserstoff aus - eine Gewichtsreduktion von 90 % im Vergleich zu herkömmlichen Dieselfahrzeugen. Die geringe Dichte des Wasserstoffs kommt aber auch mit ihrem Preis: Füllte man einen Eimer mit Wasserstoffgas, so hätten unter Normalbedingungen in etwa ein Gramm darin platz. Eine Umsetzung dieser Technologie in der Automobilindustrie verlangt daher enorme Kompression des Wasserstoffgases. Was also ist positiv, das Schwere oder das Leichte?

Weitere Eigenschaften des Wasserstoffs erschweren die Forschung und Umsetzung dieser Technologie. Die Größe des Wasserstoffmoleküls ermöglicht die Diffusion durch Metalle und erschwert die Konstruktion von wasserstoffdichten Systemen wie Tanks, Rohrleitungen und den Brennstoffzellen selbst. Wasserstoff bildet mit Sauerstoff oder Luft explosionsfähige Gasgemische, daher ist ein Austreten von Wasserstoff, auch in geringsten Konzentrationen zu vermeiden.

Warum lohnt sich die Forschung an der Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie trotz aller technischen Schwierigkeiten? Wasserstoff bietet die Möglichkeit eines erneuerbaren Energieträgers. Erneuerbare oder regenerative Energien beschreiben Energieträger, welche sich kurzfristig von selbst erneuern oder unerschöpflich zur Verfügung stehen [2]. Wenn Wasserstoff durch Elektrolyse aus Wasser und Strom erzeugt wird und in einer Brennstoffzelle wieder zu Wasser und Strom umgewandelt wird, werden hierbei keine erschöpfbaren Energieträger wie fossile Rohstoffe verbraucht.

Die Brennstoffzelle kann zum Antrieb eines Fahrzeugs genutzt werden, ohne etwaige schädliche Abgase auszustoßen. Naja, nicht ganz: Als Endprodukt und Abgas entsteht in der kalten Verbrennung wieder Wasser. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Wasserhaushalt von Polymerelektrolytbrennstoffzellen (PEFC). Die Funktionsweise und Performance dieser hängen wesentlich von dem Wassergehalt des Polymerelektrolyten ab. Das als Abgas entstehende Wasser in der Brennstoffzelle trägt teilweise zur Befeuchtung des Polymerelektrolyten bei, kann aber auch Probleme wie Zellflutung und Leistungseinbruch der Zelle verursachen.

2 Wasserhaushalt in einer PEFC

2.1 Wassergehalt der Nafionmembran

Der Wassergehalt λ einer Nafion Membran wird als Anzahl der Wassermoleküle pro Sulfonsäuregruppe angegeben. Taucht man die Nafionmembran in heißes Wasser, wird ein Wassergehalt von bis zu $22 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{mol}_{\text{SO}_3}^{-1}$ erreicht. Erfolgt die Befeuchtung mittels feuchten Gasen, so nennt die Literatur Maximalwerte von $14 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{mol}_{\text{SO}_3}^{-1}$.

$$[\lambda] = \frac{\text{mol H}_2\text{O}}{\text{mol SO}_3 - \text{Endgruppe}}$$

In einer Veröffentlichung von Springer et al. [3] wurde die Wasseraufnahmefähigkeit von einer „Nafionmembran 117“ in befeuchtetem Gas überprüft. Die Membran wurde mit Gasen verschiedener Feuchtigkeit und $30 \text{ }^\circ\text{C}$ in Gleichgewicht gebracht und der Wassergehalt ermittelt. Die Ergebnisse wurden in Abhängigkeit der relativen Gasfeuchtigkeit mittels Polynoms dritten Grades gefittet und sind in Gleichung 1 und in Abb. 1 dargestellt.

$$\lambda = 0.043 + 17.81\varphi - 39.85\varphi^2 + 36.0\varphi^3 \quad [\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{mol}_{\text{SO}_3}^{-1}] \quad (1)$$

$$(0 < \varphi < 1)$$

In ähnlicher Weise wurde der Wassergehalt verschiedener Nafionmembranen bei Gasbefeuchtung von Hinatsu et al. [4] überprüft. Der Versuch wurde bei anwendungsnahen Bedingungen von $80 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt und mittels Polynom dritten Grades gefittet, wobei das Ergebnis in Gl. 2 wiedergegeben wird.

$$\lambda = 0.300 + 10.8\varphi - 16.0\varphi^2 + 14.1\varphi^3 \quad [\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{mol}_{\text{SO}_3}^{-1}] \quad (2)$$

$$(0 < \varphi < 1)$$

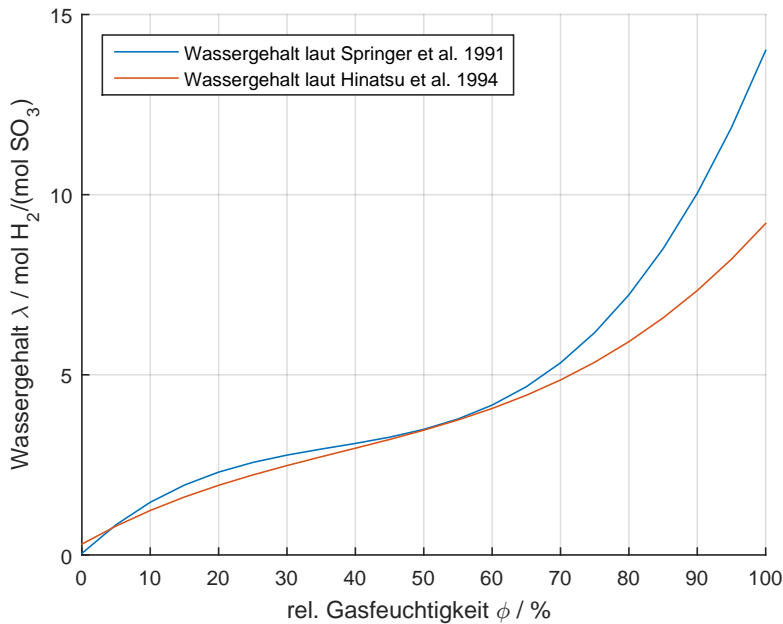


Abbildung 1: Wassergehalt der Nafionmembran in Abhängigkeit von der Gasfeuchtigkeit. (vgl. Springer et al. [3], Hinatsu et al.[4])

In Abb. 1 werden zwei Methoden zur Abschätzung des Membranwassergehalts in Abhängigkeit der Gasfeuchtigkeit vorgestellt. Obwohl die Untersuchung von Hinatsu bei 80 °C näher an den Brennstoffzellenbetriebsbedingungen ist, wird in den meisten Publikationen auf die Versuchsreihe von Springer et al. bei 30 °C verwiesen. Ein nichtlineares Verhalten des Zusammenhangs ist allerdings bei beiden Kurven deutlich erkennbar. Um einen hohen Membranwassergehalt und damit eine hohe Protonenleitfähigkeit bzw. einen geringen Membranwiderstand zu erreichen, ist ein hoher relativer Feuchtigkeitsgehalt der Reaktivgase erforderlich.

2.2 Protonenleitfähigkeit der Membran

Die Performance einer Brennstoffzelle ist stark von der Protonenleitfähigkeit der Membran abhängig. Yoshitsugu Sone et al. [5] schlagen vor, dass Wassermoleküle in Abhängigkeit des Wassergehalts der Membran in zwei Gruppen unterteilt werden können: (i) Stark an die Sulfonsäuregruppe gebundene Wassermoleküle und (ii) Wassermoleküle die nur schwach über weitere Wassermoleküle an die Sulfonsäuregruppe der Membran gebunden sind.

Ihre Messungen führten zum Ergebnis, dass ein Wassergehalt von $\lambda = 2 H_2O$ pro SO_3 -Endgruppe für das Auftreten von schwach gebundenen Wassermolekülen der Gruppe (ii) notwendig ist, welche essentiell für den Protonentransport innerhalb der Membran sind. Steigt der Wassergehalt der Membran über 2 können Protonen-Migrationskanäle gebildet und verbunden werden, wodurch die Leitfähigkeit der Membran stark ansteigt. Bei der Bewegung der Protonen durch die Membran werden zwischen 1 bis 3 Wassermoleküle mitgezogen. Dieser Mechanismus wird als „electro-osmotic drag“ bezeichnet. Berücksichtigt man das stark an der Sulfonsäuregruppe ge-

bundene Wassermolekül, werden für einen optimalen Protonentransport somit 4 Wassermoleküle pro Proton benötigt. [6]

In Abb. 2 wird der Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Leitfähigkeit der Membran gezeigt. Auch hierbei wurde der Zusammenhang der Feuchtigkeit der Gase und des Wassergehaltes der Membran mittels eines Polynoms dritten Grades angenähert, wie bereits weiter oben von Springer und Hinatsu vorgeschlagen wurde. Der lineare Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Wassergehalt der Membran wird auch von diversen anderen Quellen bestätigt. [7]

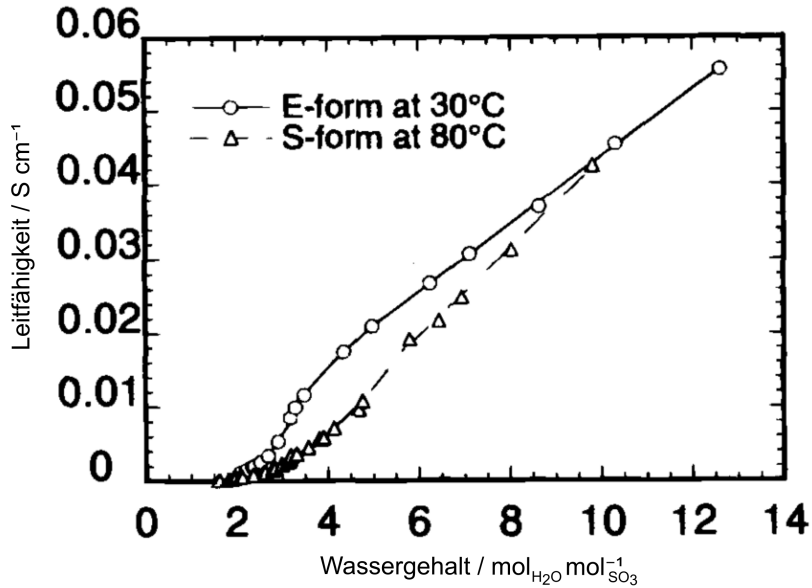


Abbildung 2: Abhängigkeit der Leitfähigkeit von dem Wassergehalt einer Membran. E-form (expanded form) bezeichnet hierbei eine Membran, welche keiner Hitzebehandlung unterzogen wurde. S-form (Shrunken form) eine Membran, die in dem Herstellungsprozess bei 105 °C hitzebehandelt wurde.

(Modifiziert aus Miyake et al. [6])

2.3 Wasserhaushalt in einer Brennstoffzelle

Das oben vorgestellte Modell der Protonenleitfähigkeit macht die Bedeutung eines hohen Wassergehaltes der Membran deutlich. Jedoch ist die homogene vollständige Befeuchtung der Membran in der Anwendung der Brennstoffzelle nur schwer erreichbar, bzw. sogar in manchen Betriebspunkten nicht wünschenswert.

In Abb. 3 werden die verschiedenen Transportphänomene, welche während des Betriebs einer Brennstoffzelle ablaufen, schematisch dargestellt.¹ Hierbei wird von externen Befeuchtungen ausgegangen, welche sowohl dem Anodengas (H₂) als auch dem Kathodengas (Air) gasförmiges Wasser zuführt (H₂O_{in}). Weiters wird auf der Kathodenseite durch die Oxidation von Wasserstoff (Oxygen Reduction Reaction: ORR) Wasser erzeugt, welches sowohl die Membran als auch das Kathodengas zusätzlich befeuchtet.

¹Der Zellaufbau wird hierbei ohne GDL dargestellt, welche eine Diffusionsschicht zwischen je Anoden- oder Kathodenelektroden und Gaskanälen darstellen.

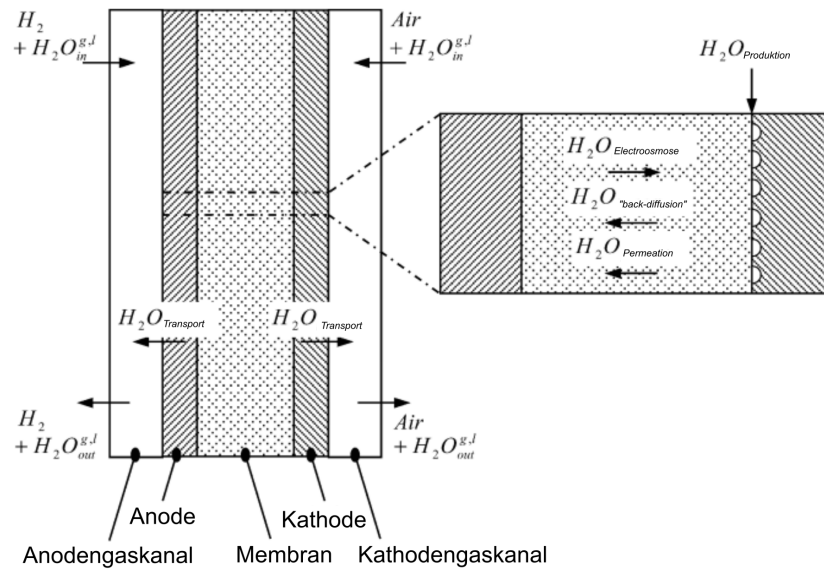


Abbildung 3: Schema des Wasserhaushaltes und Transportes innerhalb einer Brennstoffzelle. (Modifiziert aus Tuber et al. [8])

Innerhalb der Membran laufen 3 Transportmechanismen gleichzeitig ab:

„Electro-osmotic drag“

„Electro-osmotic drag“ bezeichnet die Bewegung von elektrisch neutralen Wassermolekülen aufgrund des Einflusses von Ionen in einem elektrischen Feld. Im Falle der Brennstoffzelle handelt es sich hierbei um Protonen, welche beim Diffundieren durch die Membran Wassermoleküle mit sich ziehen.

In der Literatur finden sich verschiedene Werte für den „electro-osmotic drag“. So spricht Miyake et al. [6] beispielsweise von 1 - 3 Wassermolekülen, welche pro Proton von der Anode zur Kathode gezogen werden.

Zawodzinski untersuchte die Abhängigkeit des „electro-osmotic drag“ vom Wassergehalt der Membran. Es wurde gezeigt, dass über einen weiten Wassergehaltsbereich (zwischen $\lambda = 2 - 14 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{mol}_{\text{SO}_3}^{-1}$) der „electro-osmotic drag“ konstant bei etwa $1 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{mol}_{\text{H}^+}^{-1}$ liegt und dass das Wassermanagementproblem weniger schwerwiegend ausfällt als von anderen Quellen vorhergesagt wurde [9].

Der „electro-osmotic drag“ ist demnach eine dem Protonen- und somit Stromfluss proportionale Größe und wird in den meisten Simulationsmodellen mit Formel 3 eingerechnet. Ein positiver Wassertransport erfolgt per Definition entlang dem Protonentransport der Membran, also von Anode zu Kathode.

$n_{H_2O-drag}$...	Anzahl an durch „electro-osmotic drag“ transportierten Wassermolekülen
n_d	...	„electro-osmotic drag“ Koeffizient
n_{H^+}	...	Anzahl an H ⁺ Protonen
i	...	Strom
F	...	Faradaykonstante: 96485.332 As · mol ⁻¹ [10]

$$n_{H_2O-drag} = n_d \cdot n_{H^+} = n_d \cdot \frac{i \cdot 60}{F} \quad [\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (3)$$

[11]

„Back-diffusion“

„Back-diffusion“ beschreibt einen Wassertransportmechanismus innerhalb der Membran. Wie in Abb. 3 gezeigt, entsteht durch die Oxidation von Wasserstoff kathodenseitig Wasser an der Membran. Weiters wird durch den oben beschriebenen „electro-osmotic drag“ Wasser von der Anode zu Kathode gezogen. Beide Phänomene führen unweigerlich zu einem Wasserkonzentrationsgradienten innerhalb der Membran. Der Mechanismus der „back-diffusion“ versucht diesen unterschiedlichen Wassergehalt innerhalb der Membran auszugleichen und ist daher der Flussrichtung des „electro-osmotic drag“’s entgegengesetzt.

Die unterschiedlichen Ursachen für „electro-osmotic drag“ und „back-diffusion“ führen vor allem bei dynamischen Systemen zu interessanten Beobachtungen. Ein Stromsprung im Betrieb einer Brennstoffzelle geht nach Yun Wang [12] immer mit einem kurzfristigen Austrocknen der Anode einher. Durch den „electro-osmotic drag“ werden sofort mehr Wassermoleküle von der Anode abtransportiert. Die entgegenwirkende „back-diffusion“ setzt aber erst nach Einstellung eines höheren Wasserkonzentrationsgradienten i.e. Austrocknung der Anode ein.

$n_{H_2O-back}$...	Anzahl an durch „back-diffusion“ transportierten Wassermolekülen
D_{H_2O}	...	Diffusionskoeffizient
dc_{H_2O}	...	Wasserkonzentration

$$n_{H_2O-back} = D_{H_2O} \cdot \frac{dc_{H_2O}}{dx} \quad [\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (4)$$

[11] [13]

Hydraulische Permeation

Druckunterschiede des Kathoden- und Anodengases führen zu einem weiteren Wassertransportphänomen innerhalb der Membran. Die Richtung dieses Wassertransportes wird durch die eingestellte Druckdifferenz festgelegt. Qiongjuan Duan et al. zeigen in ihren Untersuchungen, dass der dominante Transportmechanismus die hydraulische Permeation ist, wenn beide Gasströme einer PEM-Brennstoffzelle vollständig befeuchtet sind. [14]

Net dragcoefficient α

Der net „electro-osmotic drag“ coefficient ist definiert als die totale Anzahl an Wassermolekülen, die von Anode zu Kathode pro Proton transportiert werden.

$$n_{H_2O-net} = \alpha \cdot n_{H^+} = n_d \cdot \frac{i \cdot 60}{F} - D_{H_2O} \cdot \frac{dc_{H_2O} \cdot 60}{dx} \quad [\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (5)$$

[11]

Zellflutung

Die Funktionsweise des Wasserstofftransportes durch eine Nafion-Membran erklärt die starke Abhängigkeit der Zelleistung vom Wasserhaushalt in der Zelle. Der Feuchtigkeit der MEA werden aber auch Grenzen nach oben gesetzt. Im diffusionslimitierten Bereich der IU-Kennlinie, wo die Leistung einer Zelle hauptsächlich durch die Unterversorgung an Reaktionsgasen eingeschränkt wird, äußert sich ein zu hoher Feuchtigkeitsgrad besonders. Hier kommt es zur sogenannten Zellflutung. Flüssiges Wasser kann zur Verstopfung der Poren innerhalb der GDL führen und somit die Diffusion der Reaktivgase hemmen. Weiters reduziert ein Wasserfilm auf den Katalysatoren die elektrochemisch aktive Oberfläche der Elektroden. Große Mengen an überschüssigen Wasser können sogar den gesamten Gaskanal des Flowfields verstopfen und zu einem temporären Funktionalitätseinbruch der Brennstoffzelle führen. Da dies ein lokales und temporäres Phänomen ist, äußert es sich im Rauschen der Zelleistung. [15]

In Abb. 4 wird der Konditionierungszyklus einer Zelle abgebildet. Potentiostatisch wird die Zelle auf 0.6 V für 1 Minute gehalten und die Stromantwort aufgenommen. Anschließend wird mit einer Rampe der nächste potentiostatische Haltewert bei 0.5 V angefahren. Der vollständige Ablauf des Aktivierungs- bzw. Konditionierungszyklus wird in Kapitel 5.2 angeführt.

Entsprechend der IU-Kennlinie einer Brennstoffzelle ergibt sich eine höhere Stromstärke bei geringerem vorgegebenen Potential. Nach dem Faradayschen Gesetz benötigt eine höhere Stromstärke aber auch eine größere Menge an Reaktionsgasen, welche im diffusionslimitierten Bereich der Kennlinie nicht mehr für die Reaktion zur Verfügung stehen. Für die gegebene Zelle macht sich die Diffusionslimitierung unterhalb eines Potentials von 0.45 V bemerkbar. Wird die Zelle nun bei hohen Feuchtigkeitsgraden wie in Abb. 4 durch die blaue Linie dargestellt betrieben, so kommt es im diffusionslimitierten Bereich zur Flutung der Poren. Die Leitfähigkeit der Membran ist zwar sehr hoch und die Zellperformance außerhalb des diffusionslimitierten Bereichs gut, doch das überschüssige Wasser behindert die Diffusion der Gase zur Membran. Daher kann sich kein stabiler Stromwert bei konstantem Potential einstellen.

Die türkise Linie in Abb. 4 zeigt die gleiche Zelle unter trockeneren Bedingungen laut Tab. 2. Die Leitfähigkeit der Membran und somit die Zellperformance bei 0.6 V ist zwar geringer als unter feuchten Bedingungen, dafür ist ein stabiler Zellbetrieb möglich und es kommt zu keiner Zellflutung.

Tabelle 1: Versuchsparameter 1 zur Zellflutung

	G	...	Gas			
	\dot{V}	...	Volumsfluss			
	φ	...	Feuchtigkeit $\Delta\varphi = \pm 5\%$			
	λ	...	Stöchiometrie			
	$I(\lambda)$...	Strom für Berechnung der Stöchiometrie			
	G	$\dot{V} / \text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$	$\varphi / \%$	λ	$I(\lambda) / \text{A}$	
Anode	H_2	137	85	1.3	15	
Kathode	SA	373	80	1.5	15	

Tabelle 2: Versuchsparameter 2 unter trockenen Bedingungen

	G	$\dot{V} / \text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$	$\varphi / \%$	λ	$I(\lambda) / \text{A}$	
Anode	H_2	137	85	1.3	15	
Kathode	SA	373	30	1.5	15	

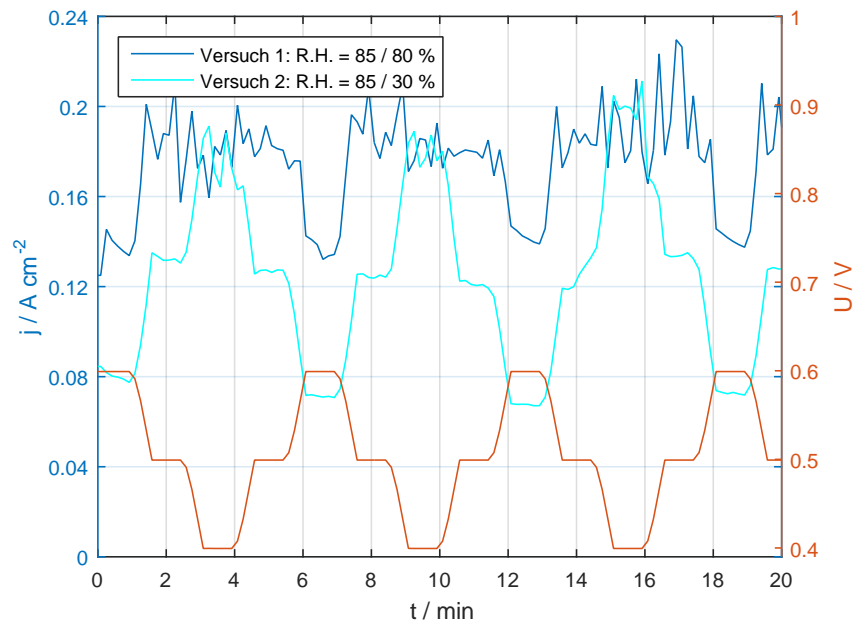


Abbildung 4: Konditionierungszyklus mit Zellflutungsphänomen im diffusionslimitierten Bereich.

j ... Stromdichte
t ... Zeit
U ... Zellspannung

2.4 Zerstörungsfreie in situ Diagnose durch Neutronenradiographie

Eine sinnvolle Diagnosemethode der Wasserverteilung innerhalb einer Brennstoffzelle sollte drei Kriterien erfüllen:

1. In situ Anwendbarkeit der Methode
2. Minimale Invasivität
3. Ortsaufgelöste Informationen

Neutronenradiographie stellt laut Stumper et al. die einzige Möglichkeit dar, die alle drei Kriterien erfüllt. Jedoch sind die notwendigen Neutronenquellen nur für wenige Institute weltweit zugänglich. [16]

Das Wasserstoffatom hat bezüglich der Neutronenstreuung einen einzigartig hohen Wirkungsquerschnitt, so dass bereits kleine Änderungen im Wassergehalt der Membran große Änderungen in der Anzahl der durchdringenden Neutronen hervorrufen.

Wie in Abb. 5 schematisch dargestellt wird, steigt der Wirkungsquerschnitt der Neutronen nicht mit der Ordnungszahl der Elemente an, wie das etwa bei Röntgenstrahlung der Fall ist. Röntgenstrahlung weist nur sehr wenig Kontrast zwischen leichten Elementen auf und ist daher für die Auflösung von Wasserstoff und Wasser innerhalb der Zelle ungeeignet. Thermische Neutronenstrahlung besitzt einen deutlich höheren Wirkungsquerschnitt für Wasserstoff als für schwerere Elemente. Neutronen können daher leicht das Metallgehäuse der Brennstoffzelle passieren und die Wasserverteilung im inneren der Zelle sichtbar machen. [17]

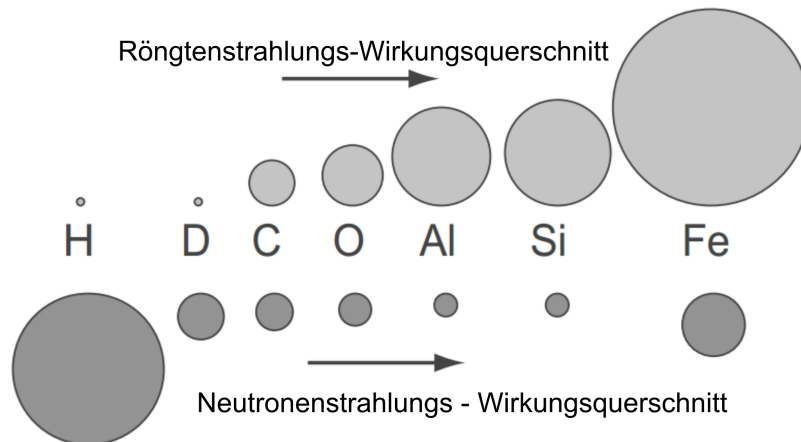


Abbildung 5: Vergleich der Wirkungsquerschnitte unterschiedlicher Elemente in Bezug auf Röntgenstrahlung und Neutronenstrahlung. (Modifiziert aus Satija et al. [17])

Die Nutzung von Neutronenstrahlung zur Darstellung des Wasserhaushaltes innerhalb von Brennstoffzellen wurde bereits 1998 von Bellows et al. demonstriert. Hierbei zeigten sie, dass beinahe die gesamte Wechselwirkung von Neutronen innerhalb der Membran auf das absorbierte Wasser zurückzuführen ist. [18]

In Abb. 6 wird der schematische Aufbau einer Neutronenradiographie dargestellt. Ein Strahl aus thermischen Neutronen (nicht hochenergetische, freie Neutronen) aus radioaktiven Quellen wird durch die Brennstoffzelle geleitet. Neutronen welche beim Durchsatz der Zelle nicht abgelenkt werden, werden von einem Szintillator in Lichtimpulse umgewandelt und können von einer CCD Kamera orts aufgelöst aufgenommen werden. Durch Verwendung eines Spiegels kann die Kamera bei diesem Aufbau außerhalb des Neutronenstrahls platziert werden, um eine Beschädigung der sensiblen Elektronik zu vermeiden. [17]

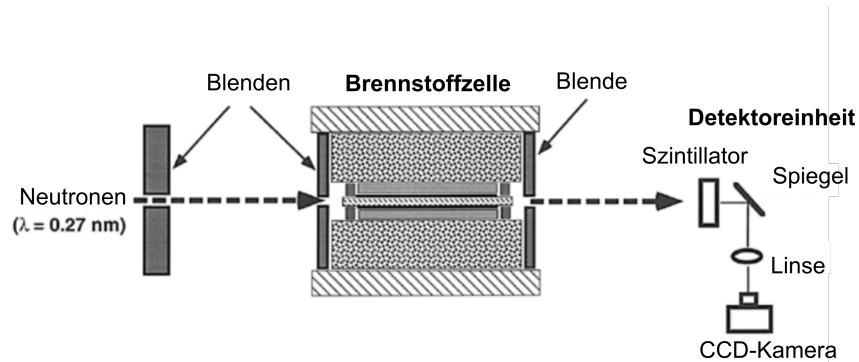


Abbildung 6: Schematischer Aufbau einer Neutronenradiographiemessung parallel zur Membran. (Modifiziert aus Bellows et al. [18])

Neutronenradiographie normal zur Membranfläche

In einem Versuch von Iranzo et al. wurde eine in-situ Neutronenradiographie normal zur Membranoberfläche durchgeführt. Mit einer „Crossflow“-Anordnung der „Flowfields“ konnte dadurch der Effekt der „back-diffusion“ eindeutig identifiziert werden. Wasserstoff wurde im Anodenmeander horizontal durch die Zelle geleitet. Synthetische Luft wurde hingegen vertikal durch den Kathodenmeander geschleust.

Wie in Abb. 7 zu erkennen ist, nimmt die Feuchtigkeit entlang des Kathodenmeanders (vertikale Gaskanäle) zu bis die Luft übersättigt ist und flüssiges Wasser im Neutronenradiogramm sichtbar wird. Zwei damit verbundene Phänomene sind erkennbar:

1. Ein Trocknungsprozess des Kathodengases tritt in den Bereichen 1, 2 und 3 auf. Ein hoher Konzentrationsgradient an Wasser zwischen Wasserstoff (trocken, kommend von rechts) und Luft (feucht) ruft eine Diffusion an Wasser von Kathode zu Anode hervor. Da diese Diffusion dem „electro-osmotic drag“ entgegengesetzt ist, wird sie im Allgemeinen „back-diffusion“ genannt.
2. Feuchtigkeit im Anodengaskanal wird sichtbar in den Bereichen 4, 5, 6 und 7. Durch die „back-diffusion“ wird auch Wasser im Anodenkanal sichtbar, hierbei eindeutig identifiziert durch die Richtung des Anodengasflusses (von links nach rechts)

[19]

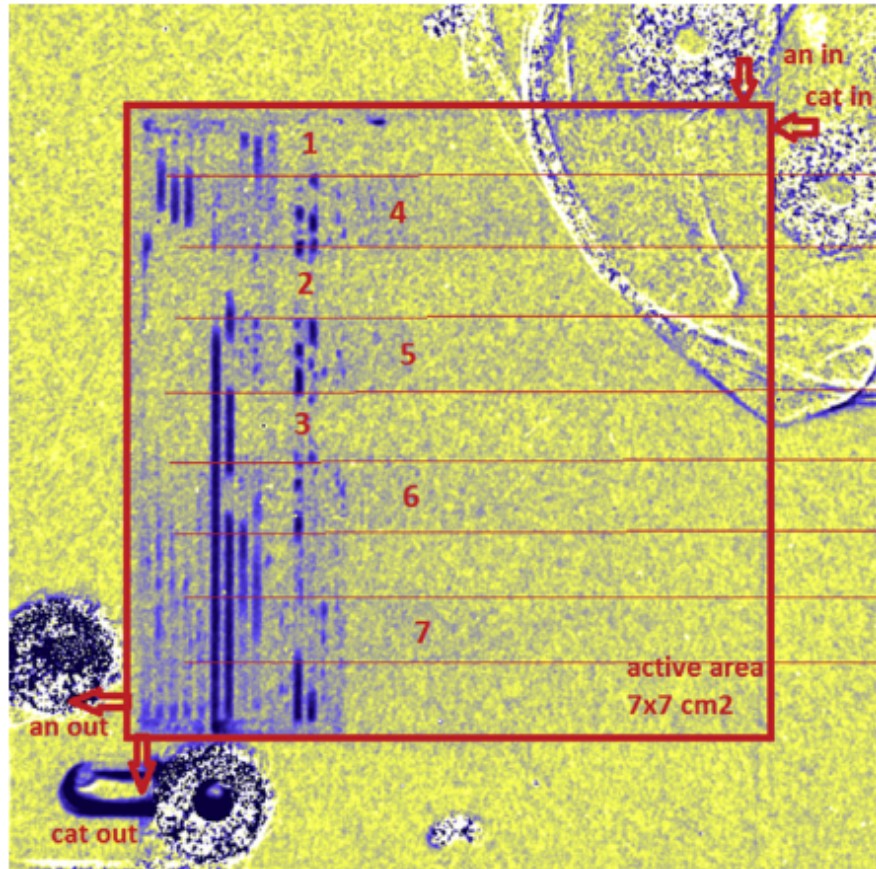


Abbildung 7: Neutronradiographie der Zelle unter galvanostatischem Betrieb bei 10 A, $\lambda_A = 1.5$, $\varphi_A = 35\%$, $\lambda_K = 5$, $\varphi_K = 35\%$, $T_{cell} = 60\text{ }^\circ\text{C}$, $p = 2\text{ bar}$.
(vgl. Iranzo et al. [19])

Berechnet man die theoretische Gasfeuchtigkeit für jeden Punkt entlang der Meander, wird das Auftreten von Flüssigwasser unter diesen Betriebsbedingungen klar. Unter Annahme gleichmäßiger Stromverteilung über die Zellfläche, nimmt die Feuchtigkeit im Kathodenkanal aufgrund der Sauerstoff Reduktionsreaktion (ORR) und dem Verbrauch von Sauerstoff zu. Die Feuchtigkeit des Anodengases nimmt hingegen nur aufgrund des Verbrauches von Wasserstoff zu. Diffusionsphänomene wurden in diesem einfachen Modell nicht berücksichtigt. Weiters wurde die Crossflow-Anordnung der Flowfields nicht miteinbezogen und das Modell für eine „Coflow“-Anordnung angenommen. In Abb. 8 sieht man, dass das Kathodengas in etwa bei 60 % des Weges durch die Zelle Sättigung erreicht. In diesem Bereich kann und sollte sich flüssiges Wasser in der Zelle bilden. Vergleicht man diese Abschätzung mit Abb. 7, erkennt man eine gute Übereinstimmung in welchem Bereich des Kathodengases flüssiges Wasser zu erwarten ist. Weiters ist im Anodengas unter diesen Betriebsbedingungen keine Flüssigwasserbildung zu erwarten.

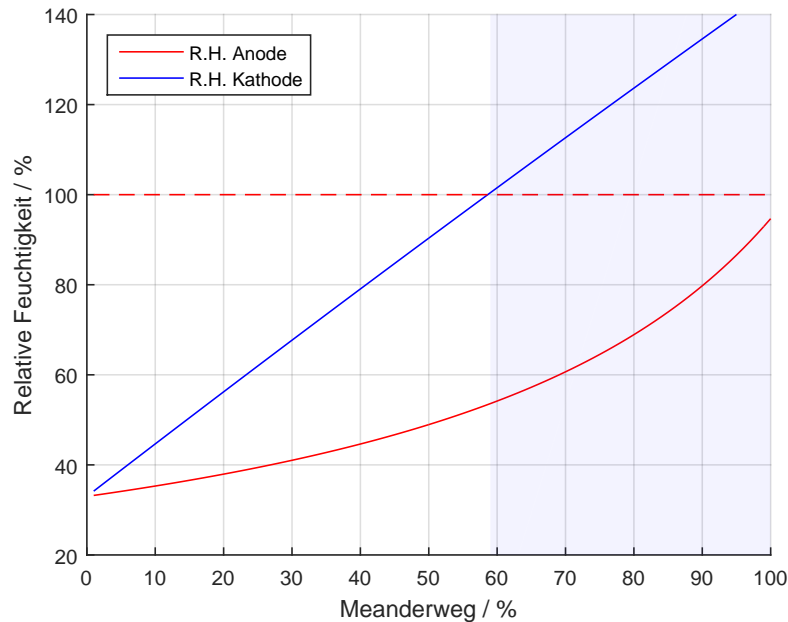


Abbildung 8: Modell der Entwicklung der relativen Feuchtigkeit entlang der Gasmeander unter Berücksichtigung der Betriebsbedingungen laut Abb. 7

Neutronenradiographie parallel zur Membranfläche

In einer Untersuchung von LaManna et al. [20] wurde die Neutronenradiographie genutzt um die Wasserverteilung innerhalb einer arbeitenden Brennstoffzelle im Querschnitt sichtbar zu machen. Ein spezielles Anodenflowfield, welches sich durch 3 mal so große Inselflächen wie Kanalflächen auszeichnet, wurde benutzt um auch den Einfluss der Flowfieldgeometrie auf den Wasserhaushalt der Zelle zu verdeutlichen. Wie in Abb. 9 erkennbar ist, führt dies zu einer starken Sättigung innerhalb der GDL auf der Anodenseite.

Die Zelle wurde unter verschiedenen Temperatur-, Druck- und relativen Feuchtigkeitsbedingungen für eine halbe Stunde betrieben um sie in einen stationären Zustand zu bringen. Die Wasserverteilung über den Querschnitt der Zelle wurde mit Neutronenradiographie festgehalten und wird in Abb. 9 dargestellt. Im linken oberen Bild (Zelltemperatur: 40 °C, Druck 1/1.5 bar) ist deutlich zu erkennen, dass ein Druckgradient zwischen Anode und Kathode einen Wassertransport durch die Membran bewirkt, wobei sich eine höhere Wassersättigung auf der Seite mit geringerem Gasdruck einstellt. Dieses Phänomen wird als hydraulische Permeation bezeichnet. In Abb. 9 wird der Wassergehalt als Sättigung der GDL dargestellt. Hierzu wird aus dem Radiogramm die Menge an Wasser berechnet, welche sich innerhalb der GDL befindet und durch die Porengröße der GDL dividiert. Eine Sättigung von 1 bedeutet dementsprechend, dass sämtliche Poren der GDL mit flüssigem Wasser gefüllt sind.

Selbst bei Anodenüberdruck ist keine hohe Sättigung in der Kathoden-GDL beobachtbar. Dies wird auf die unterschiedliche Flowfieldgeometrie und die damit verbundene große Kanalfläche zurückgeführt. Dies erlaubt effizienten Wasserabtransport durch die Gasphase. Auch die höhere Flussgeschwindigkeit in den Kathodenkanälen gegenüber der Anodenkanäle führt zu einer höheren

Flüssigwasseraustragsrate als bei der Anodenseite.

Mit steigender Temperatur sinkt der Flüssigwasseranteil innerhalb der Zelle, da die Gase mehr Feuchtigkeit aufnehmen können. Mit der Reduktion an Flüssigwasser schwächt sich auch der Einfluss der hydraulischen Permeation ab, wie an den geringen Sättigungsunterschieden bei 80 °C Zelltemperatur erkennbar ist.

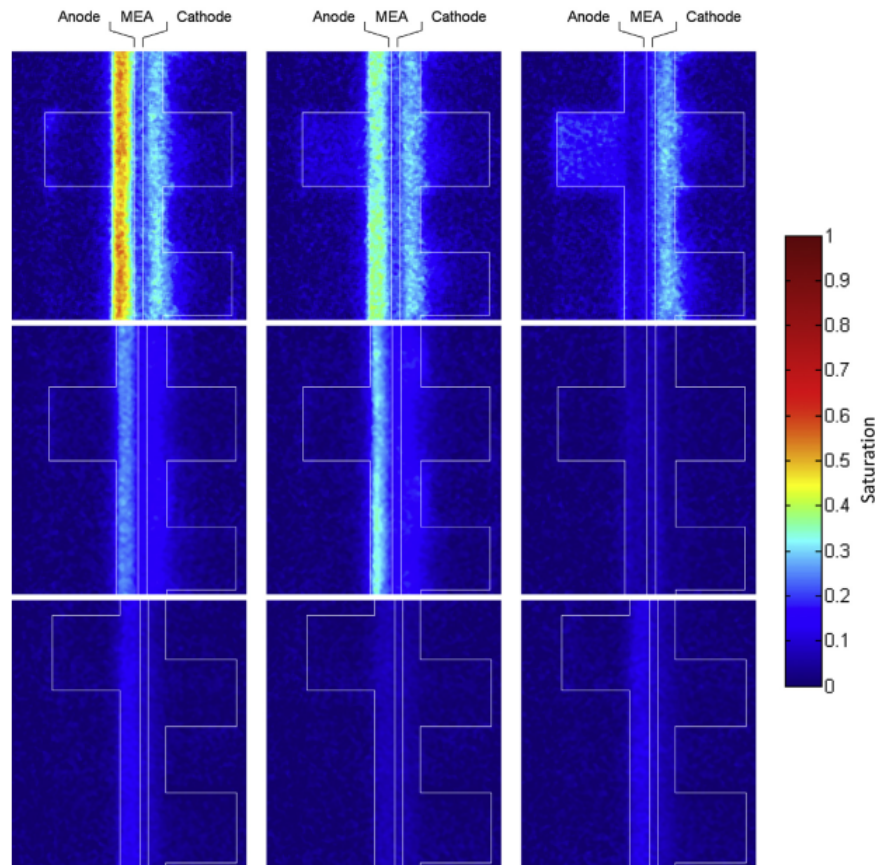


Abbildung 9: Das Radiogramm zeigt den Einfluss der „backpressure“ auf den Wassergehalt der GDL. [20]

Zelltemperatur: 40 °C (oben), 60 °C (Mitte), 80 °C (unten).

Druckbedingungen: Anode/Kathode: 1/1.5 bar (links), 1.5/1.5 bar (Mitte), 1.5/1 bar (rechts)

Stöchiometrie: 2/2 bei $1.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$

relative Feuchtigkeit: 95/95 %

3 Modifikationen am Teststand

In Abb. 10 wird eine schematische Darstellung des Teststands gezeigt. Nummern 1-5 kennzeichnen hierbei Bereiche, welche im Zuge dieser Diplomarbeit modifiziert und/oder ergänzt wurden.

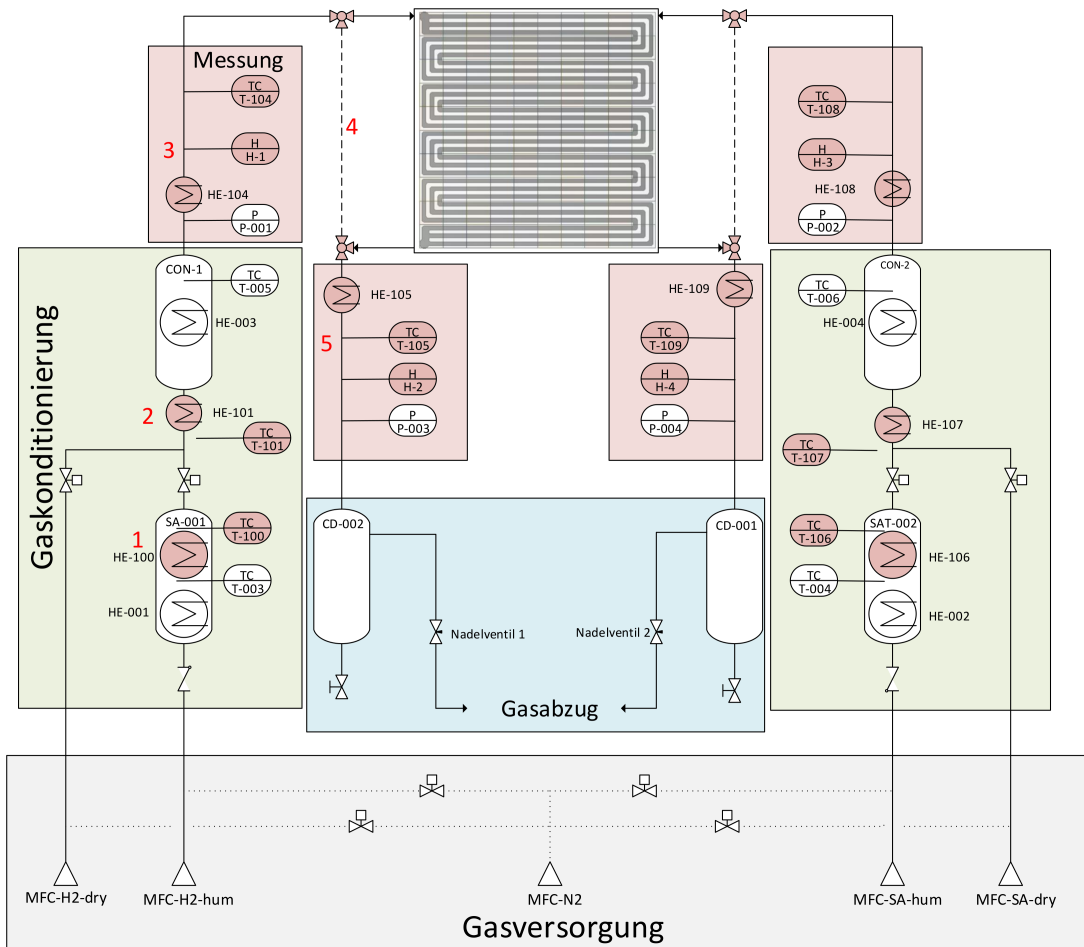
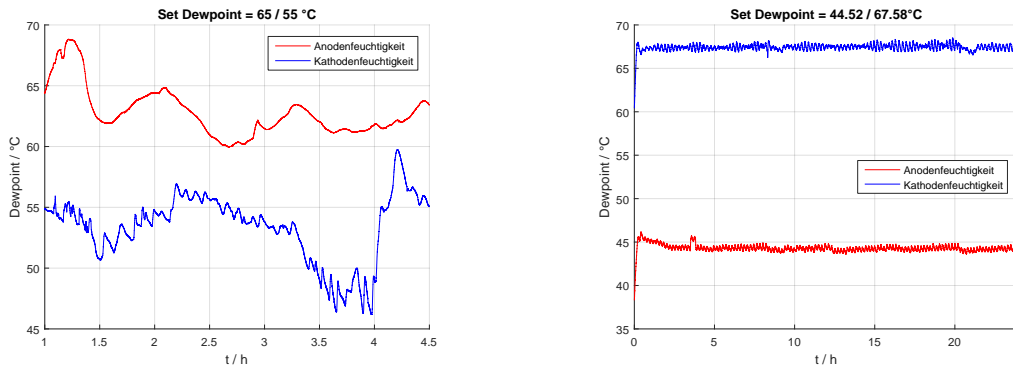


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Teststandes und farbliche Gliederung in 4 Bereiche: Gasversorgung (grau), Gaskonditionierung (grün), Messung (rot) und Abgas (blau).

1. Modifikation der beiden „Bubble-Humidifier“
2. Zusätzliche Steuerung und Beheizung der Gasleitung nach „Bubble-Humidifier“
3. Feuchtigkeitsmessung der Reaktivgase
4. Kanal zur Überbrückung der Zelle
5. Feuchtigkeitsmessung der Abgase

3.1 Modifikation der Befeuchter

Die im Teststand verbauten „Bubble-Humidifier“ wiesen im Betrieb keine stabile Befeuchtung der Gase über längeren Zeitraum auf. In Abb. 11a wird der Taupunktverlauf der Reaktivgase über einen Zeitraum von 3 h dargestellt. Man sieht, dass der Anodenbefeuchter die erste halbe Stunde überhitzt und deswegen die Feuchtigkeit wesentlich zu hoch ist. Auch nach Erreichen der Betriebstemperatur ist kein stabiler Taupunktverlauf gegeben. Weiters war es nicht möglich relative Feuchtigkeiten von über 60 % für einen längeren Zeitraum zu halten. Dies war aber auch zum Teil durch das weiter unten besprochene Problem kalter Bereiche innerhalb des Teststands verschuldet. Die angeführten Probleme des vorhandenen Befeuchtungssystems verdeutlichen das Bedürfnis an Verbesserungen, um stabile und wiederholbare Bedingungen für Messungen an Brennstoffzellen zu garantieren. In Abb. 11b wird hingegen der Taupunktverlauf über 24 Stunden der neuen Humidifier laut Abb. 12 dargestellt.



(a) Taupunktverlauf des Humidifiers in alter Bauweise

(b) Taupunktverlauf des Humidifiers in neuer Bauweise

Abbildung 11: Verlauf der Taupunkte der Reaktivgase unmittelbar vor Eintritt in die Zelle. Dargestellt wird der Vergleich einer der ersten Messungen nach Einbau der Feuchtesensoren und einer 24 Stundenmessung nach Modifikation beider „Bubble-Humidifier“

In Abb.12 wird der Aufbau der „Bubble-Humidifier“ schematisch dargestellt. Direkt am Gaseinlass wurde ein Verteilersieb aus Kunststoff, welches die Gasblasen gleichmäßig über die gesamte Fläche des Humidifiers verteilt, installiert.

Der Bereich bis zu einer Höhe von 247 mm wurde mit Raschig-Ringen² gefüllt. Dies verlängert einerseits den Weg, welche jede Gasblase durch die Wassersäule durchströmen muss, andererseits führt es auch zu einer gleichmäßigen Strömgeschwindigkeit des Gases durch den Teststand.

Das Thermoelement für die Messung der Wassertemperatur war ursprünglich in der Höhe von 1 cm über dem Gaseinlass montiert. Dies hatte den Nachteil, dass sich ein Temperaturgradient innerhalb der Wassersäule einstellte. Man konnte also nur die Wassertemperatur am untersten Punkt messen. Vor allem bei geringen Gasflüssen, welche für den Anodenbefeuchter üblich sind, kommt es zu einer geringen Durchmischung des Wassers und somit zu einem großen

²Hohlzylinder mit etwa gleichem Durchmesser wie Länge, Synonym für Füllkörper

Unterschied zwischen der Wassertemperatur am oberen und unteren Ende. Die Anhebung des Wassertempersensors hat auch den Vorteil, dass ohne Gasdurchfluss (in etwa bei Stillstand des Teststandes über Nacht) eine konstante Temperatur im Befeuchter gehalten werden kann und die Heizung nicht deaktiviert werden muss.

Es wurden Thermoelemente des Typs K (Nickel-Chrom / Nickel-Aluminium) mit Edelstahlmantel verbaut, da diese durch FITOK[®] Fittings gasdicht und austauschbar in die Humidifier verbaut werden konnten. Für beide Thermoelemente wurde eine Halterung aus Kunststoff in die Humidifier verbaut, welche sicher stellt, dass die Thermoelemente nicht am Mantel anliegen und die Temperatur in der Mitte des Humidifiers gemessen wird.

Das Thermoelement im Gasbereich der „Bubble-Humidifier“ wurde direkt unter dem Gasauslass platziert und gibt somit die Taupunkttemperatur des feuchten Gases wieder. Ein weiteres Heizkabel, in Abb. 12 in gelb dargestellt, verhindert das Abkühlen der Gase oberhalb des Wassers und somit ein Absinken des Taupunktes. Dies ist notwendig, da Wasser und Gas im Allgemeinen eine unterschiedliche Wärmekapazität aufweisen und eine gemeinsame Temperatursteuerung daher nicht möglich ist. Während die Wassertemperatur wie vorab über das PWM-Modul des Teststands geregelt wird, wurde für die Gastemperatur ein PID-Controller System gebaut, welches die gewünschte Taupunkttemperatur hält.

Der maximale und minimale Füllstand des Humidifiers wird durch die Positionierung der Thermoelemente vorgegeben. Das variable Füllstandsvolumen wurde hierbei so gewählt, dass ein Normalbetrieb über 5 Tage möglich ist, doch auch ein Füllstand unter minimaler Füllstandshöhe führt zu guter Taupunktskontrolle der Gase.

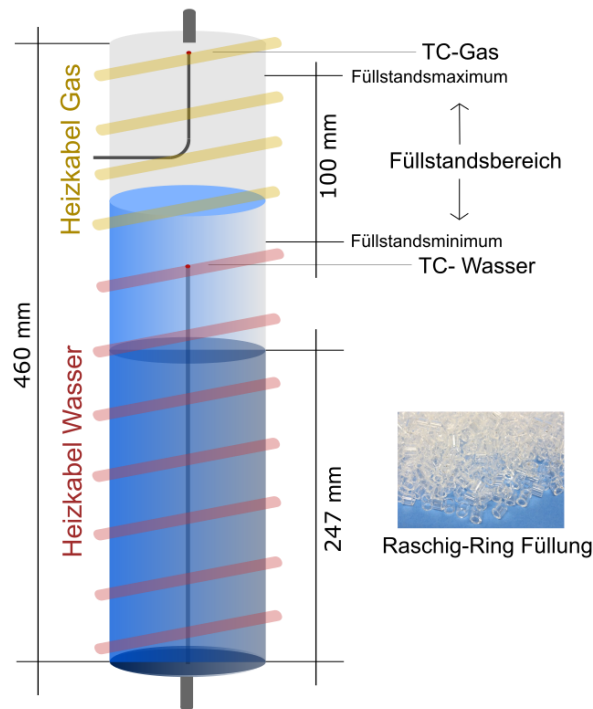


Abbildung 12: Schematische Darstellung des modifizierten „Bubble-Humidifier“

3.2 Zusätzliche Steuerung und Beheizung der Gasleitungen nach Befeuchtung

Jede Unterschreitung der Taupunkttemperatur innerhalb des Teststandes führt unmittelbar zur Kondensation von Wasser und dem Verlust der Taupunktskontrolle der Reaktivgase. Im ursprünglichen Aufbau des Teststandes wurde das Rohrstück zwischen dem Befeuchter und dem Conditioningtank über die Heizung des Conditioningtanks mitbeheizt, wobei die Temperaturmessung innerhalb des Conditioningtanks positioniert war. Das wesentlich größere Volumen des Conditioningtanks bedarf allerdings einer anderen Temperaturregelung als die Rohrsysteme. Dieser Unterschied führte dazu, dass hohe Taupunkte nur während dem Aufheizvorgang des Teststandes erreichbar waren.

Wenn man das Taupunktverhalten des Teststandes unter Betrieb mit Wasserstoff und Stickstoff vergleicht, fällt eine weitere Problematik auf. Obwohl die spezifische Wärmekapazitäten von Wasserstoff und Stickstoff bezogen auf das Volumen sehr ähnlich sind, fiel der Taupunkt unter Betrieb mit Wasserstoff ab und blieb unter Betrieb mit Stickstoff konstant.

Tabelle 3: Spezifische Wärmekapazität von Wasserstoff und Stickstoff [21]

Gas	Wärmekapazität	Einheit
H ₂	14.32	$\text{kJ} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$
H ₂	14.43	$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$
N ₂	1.04	$\text{kJ} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$
N ₂	14.57	$\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$

Dieses Verhalten erklärt sich durch den Unterschied der Wärmeleitfähigkeit der Gase. Die Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff (H_2 : $0.1807 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ [21]) ist in etwa 7 mal höher als die von Stickstoff (N_2 : $0.0256 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ [21]) . Unter Betrieb mit Wasserstoff füllen sich Verzweigungen des Rohrsystems im Teststand, wie etwa die Trockengaszufuhr, immer mehr mit Wasserstoff. Mehr Wärme kann nun über diese Wege abtransportiert werden und Kaltstellen bilden sich im Rohrsystem aus. Dies führt zur Kondensation von Wasser und zur Senkung des Taupunktes. Eine solche Abzweigung stellte beispielsweise die Trockengaszufuhr des Wasserstoffs dar, welche im Messbetrieb zwar deaktiviert und mittels Magnetventil geschlossen ist, aber dennoch zu erhöhtem Wärmeverlust führt. Diese Problematik kann durch Überhitzen des Rohrsystems gelöst werden. In der Praxis haben sich Temperaturen von $140 \text{ }^\circ\text{C}$ als ausreichend erwiesen.

Die Heizungssteuerung des Rohrsystems wurde durch On/Off-Regler realisiert, da hierbei keine genaue Temperatursteuerung notwendig ist, sondern nur das Unterschreiten einer Mindesttemperatur vermieden werden sollte.

3.3 Feuchtigkeitsmessung der Reaktivgase

Es wurden 4 Feuchtigkeitsmeseinheiten in den Teststand verbaut. Die Artikelliste für eine Einheit wird in Tab. 4 wiedergegeben.

Tabelle 4: Artikelliste für Feuchtigkeitsmessung

i	Bezeichnung	Artikelnummer	Anzahl
1	Fitok Kreuzstück 12 mm	SS-C-ML12	1
2	Fitok Reduzierschrauber 6/12 mm	SS-R-ML6-MT12	3
3	Fitok Reduzierschrauber 6 mm 1/16"	SS-U-FL1-ML6	1
4	Thermoelement Typ K, Durchmesser 1.5 mm	RS Best.-Nr. 397-1236	1
5	Emko ESM-4420 PID Temperaturregler	128882	1
6	SS-Relais: RS-Pro 4-32 V, 6 A	RS Best.-Nr. 121-3888	1
7	Sensirion Sensorkabel 3 m	-	1
8	Sensirion Evaluationskit	EK-H4	1
9	Sensirion SHT85	403-SHT85	1
10	Heizkabel 1 m, 100 W	-	1

Die Feuchtigkeitssensoren der Firma Sensirion sind für die Anwendung bei Atmosphärenbedingungen konzipiert. Die Bedingungen innerhalb des Teststands (erhöhte Temperatur, erhöhter

Druck, erhöhte Feuchtigkeiten, Wasserstoffatmosphäre) sind teilweise schädlich für den Sensor. Vor allem Kondensation von Wasser auf dem Sensor hat sich als Problem in Bezug auf Lebensdauer herausgestellt. Um dies zu vermeiden ist eine zusätzliche Heizstrecke um den Feuchtigkeitssensor bis hin zur Zelle notwendig, welche auch während Stillstand des Teststandes im Betrieb bleiben kann. Bei gegebener Fehlfunktion des Sensors muss dieser einfach und schnell austauschbar sein, um den Messbetrieb nur möglichst kurz zu unterbrechen. Weiters soll die Möglichkeit gegeben sein, den Teststand vor der Inbetriebnahme der Zelle mit Gas zu spülen und auf die gewünschte Feuchtigkeit und Temperatur zu bringen, ohne die Zelle in Betrieb nehmen zu müssen.

Die oben genannten Einschränkungen führten zu einem Design der Feuchtigkeitsmeseinheit, in welcher der Feuchtigkeitssensor innerhalb eines 12 mm Kreuzstücks knapp außerhalb des Gasstroms³ platziert wurde. Das Kabel wurde hierbei innerhalb des 12 mm Rohrs mit temperaturbeständigem Silikon gasdicht verklebt. Die Sensoreinheit wurde, wie in Abb. 13 gezeigt, konzipiert, dass etwaiges Flüssigwasser abtropfen kann und sich nicht um den Sensor und dem Anschluss sammelt. Das Thermoelement direkt im Gasstrom dient zur Messung und Steuerung der Eingangstemperatur vor der Zelle und wird über die Emko PID-Regler ausgelesen.

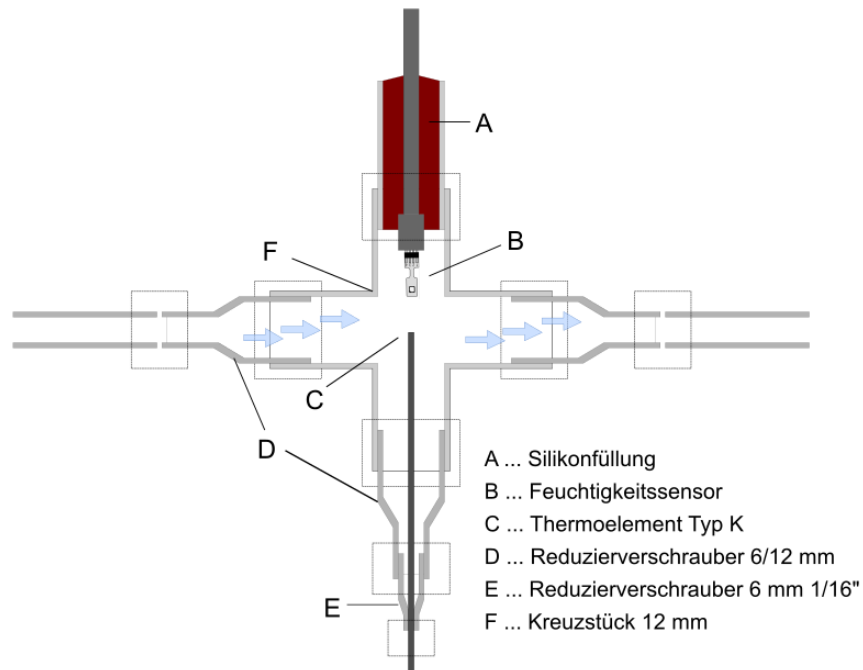


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Feuchtigkeitsmeseinheit

³Laut den Spezifikationen des Sensors ist dieser für den direkten Verbau in den Gasstrom nicht geeignet.

3.4 PID-Regler Steuerung der Zusatzheizungen

Es wurden 6 PID-Regler und 2 On/Off-Regler in einen Schaltschrank verbaut, welche die in Abb. 10 rot markierten Heizkabel⁴ steuern. Der Anschlussplan der Emko ESM-4420 PID-Regler, bzw. Halbleiterrelais wird in Abb. 14 dargestellt. Da die Stromversorgung des Schaltkastens mittels Schuko-Stecker realisiert wurde, ist auf die gekennzeichnete Einsteckrichtung (Nullleiter / Leiter) zu achten. Ein Verdrehen des Stecker führt dazu, dass der PID-Regler den Nullleiter des Heizkabels schaltet und so das Heizkabel auch unter Spannung steht, wenn der Regler nicht durchschaltet.

Da die Taupunktsteuerung des Teststandes und die Gastemperatur unmittelbar vor der Brennstoffzelle einer möglichst genauen Regelung bedarf, sind kurze Schaltzyklen der PWM-Module notwendig. Die in den Reglern verbauten mechanischen Relais halten der Daueranforderung sehr kurzer Schaltzeiten und Schaltintervallen nicht stand. Die Schaltung der Heizkabel wird daher über Solid-State (SS) Relais (Halbleiterrelais) realisiert.

Wie in Abb. 14 gezeigt, wird die Zuleitung des Heizkabels zusätzlich über das Alarmrelais des PID-Controllers geschaltet. Steigt die Temperatur z.B. durch falsch gewählte PID-Parameter über die Alarmtemperatur 1, wird die Stromversorgung des Heizkabels unterbrochen und wird erst wieder bei Unterschreitung dieser verbunden.

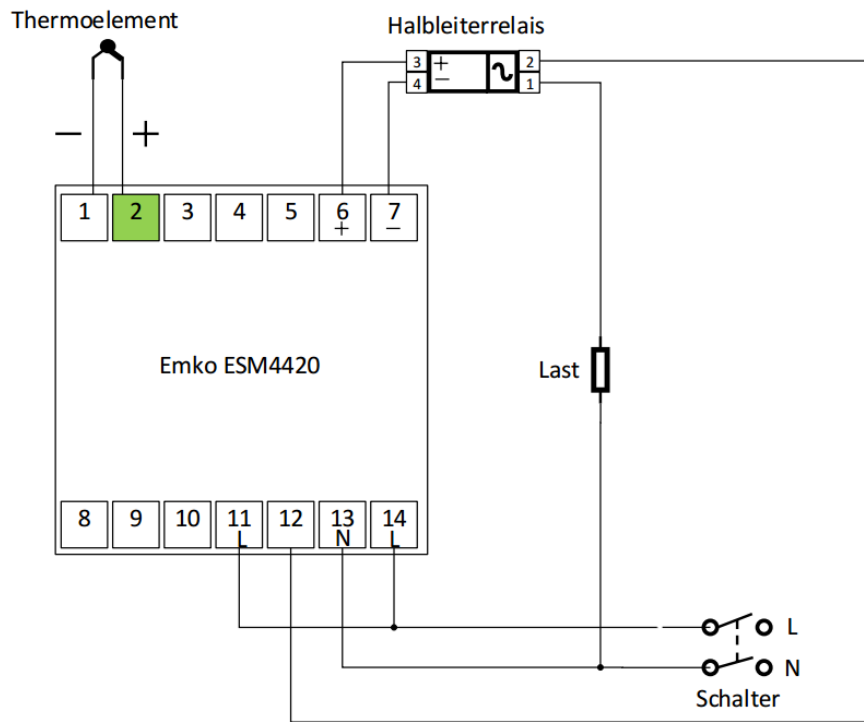


Abbildung 14: Schaltplan zur Steuerung und Messung der Temperaturregelung [22]

⁴Heizkabel HE-100 bis HE-108

3.5 Kanal zur Überbrückung der Zelle

Um die Nutzerfreundlichkeit des Teststands zu erhöhen und die Ein- und Ausbaupzeit einer Brennstoffzelle zu verkürzen wurde ein Gasweg zwischen Ein- und Auslass der Zelle verbaut. Dies ist in Abb. 10 durch eine strichlierte Linie in Punkt 4 dargestellt. Dieser ermöglicht Dichtetests des Teststands, Konditionierungsvorgänge der Gase und Testbetriebe ohne dass eine Zelle im Teststand eingebaut ist.

Der Kanal zur Überbrückung der Zelle wurde über zwei Dreiwegeventile realisiert, welche die Reaktivgase in Ausgangsposition durch ein kurzes Rohrstück an der Zelle vorbei leiten. Die Dreiwegeventile müssen für Betriebstemperaturen von bis zu 100 ° C und Drücken bis zu 2 bar geeignet sein.

Beim Hochfahren des Teststandes werden die Reaktivgase direkt in die Abgasabsaugung geleitet. Es wird über die Feuchtigkeitssensoren die Gastemperatur und Feuchtigkeit überwacht. Gase werden erst dann in die Zelle geleitet, wenn die gewünschten Betriebsparameter erreicht wurden. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass die Membran nicht im Aufheizvorgang der Humidifier durch zu geringe Feuchtigkeiten ausgetrocknet oder durch zu geringe Zelltemperatur mit Wasser geflutet wird.

Wird der Betriebspunkt der Zelle verändert (z.B. eine geringere relative Feuchtigkeit der Reaktivgase gefordert) kann die Zelle für kurze Zeit von der Gasversorgung getrennt werden. Nun kann der neue Betriebspunkt am Teststand eingestellt werden.

In der Praxis dauert es oft sehr lange um von einem Zustand vollständiger Befeuchtung ($T_{Humidifier} = 80 \text{ °C}$, bei $T_{cell} = 80 \text{ °C}$) zu einem Betriebspunkt von beispielsweise 50 % relativer Feuchte ($T_{Humidifier} = 63 \text{ °C}$, bei $T_{cell} = 80 \text{ °C}$) zu gelangen. Dies kann durch einen hohen Stickstoffgasfluss durch die Befeuchter beschleunigt werden, wenn die Gase nicht durch die Zelle geleitet werden und diese beschädigen könnten.

Wird die Zelle heruntergefahren kann sie durch die zusätzlichen Dreiwegeventile nach Spülung mit Stickstoff vollkommen abgeschlossen werden. Somit kann keine Erhöhung des Zellpotentials und dadurch Schädigung der Zelle durch in Wasser gelösten Wasserstoff und durch den Abgaskanal eintretenden Sauerstoff auftreten.

4 Messmethoden am Teststand für PEFC

4.1 „Massflow-Controller“

Die „Massflow-Controller“ der Firma Vögtlin[©] benutzen das Prinzip der thermischen Massenmessung zur Bestimmung der Gasdurchflussmenge. Dieses Messprinzip bieten den Vorteil einer weitgehenden Druck- und Temperaturunabhängigkeit. Obwohl das Messergebnis eine der Masse bzw. Teilchenzahl proportionale Größe ist, wird die Durchflussmenge in Normvolumen angegeben (z.B. Normliter $\cdot \text{min}^{-1}$).

Die thermische Massenmessung ist gasartabhängig, daher wird für jede unterschiedliche Gasart ein eigens kalibrierter „Massflow-Controller“ eingesetzt. Weiters wird für die Umrechnung nach Normvolumen die Normdichte bei 0 °C und $p_n = 101325\text{ Pa}$ (absoluter Druck) verwendet. [23]

Thermische Massenmessung

In red-y[©] Massendurchfluss-Messgeräten wird der Gasstrom mit konstanter Heizleistung erwärmt. Wie in Abb. 15 dargestellt wird davor und danach die Temperatur des Gasstroms gemessen. Die Differenz der Temperaturen ist hierbei dem Gasdurchfluss proportional. Ist kein Durchfluss durch den Gaskanal gegeben, wird die Wärme gleichmäßig auf die Temperatursensoren verteilt und es bildet sich keine Temperaturdifferenz aus. Die Wärmeübertragung durch freie Konvektion hat also keinen Einfluss auf das System.

Bei Durchfluss führen 2 Effekte zu einer Temperaturdifferenz: [23]

1. Der Temperatursensor 1 wird durch das eintretende Gas abgekühlt, wobei die Minimaltemperatur durch die Gasumgebungstemperatur vorgegeben wird.
2. Der Temperatursensor 2 wird durch die Wärme der Heizung und die vorgegebene erzwungene Konvektion erwärmt.

Die Wärmeübertragung durch erzwungene Konvektion wird von den Temperatursensoren erfasst und ist der Strömungsgeschwindigkeit im Rohr proportional. [24]

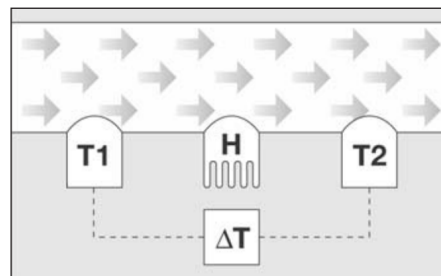


Abbildung 15: Messprinzip der thermischen Massenmessung [23]

Messungenauigkeiten

Der Hersteller gibt eine Messunsicherheit von $\pm 1.5\%$ des jeweiligen Endwertes des „Massflow-Controller“ an. Weiters erhöht sich die Unsicherheit durch Langzeitdrift um weniger als 1% des

Messwertes pro Jahr. Die unterschiedlichen Betriebstemperaturen (Unterschiede der Raumtemperatur im Labor) der „Massflow-Controller“ haben keine Auswirkung auf die Messgenauigkeit. Unterschiede der Druckbedingungen des Teststands werden mit weniger als $0.2 \% \cdot \text{bar}^{-1}$ Messunsicherheitszuwachs angegeben. [23]

In Tab. 5 werden die Messunsicherheitswerte für die in den Teststand verbauten „Massflow-Controller“ angeführt. Der Langzeit- bzw. Druckdrift wurde mit einer zusätzlichen Unsicherheit von 0.5% zur Messunsicherheit von 1.5% des jeweiligen Endwertes mitberücksichtigt.

Tabelle 5: Massflowcontroller des Teststands

		$\max \dot{V}$... maximale Gasmenge in Normlitern pro Minute	$\Delta \dot{V}$... Unsicherheit der Gasmenge
i	Bezeichnung	$\max \dot{V} / l_n \cdot \text{min}^{-1}$	$\Delta \dot{V} / l_n \cdot \text{min}^{-1}$
1	H ₂ trocken	3.20	0.06
2	H ₂ feucht	1.20	0.02
3	N ₂	5.0	0.1
4	SA trocken	10.9	0.2
5	SA feucht	2.00	0.04

4.2 Temperaturmessung

Sämtliche Temperaturmessungen innerhalb des Teststandes werden über Thermoelemente des Typs K realisiert. Der biegsame Stahlmantel, die temperaturbeständige Prüfspitzenummantelung und der kleine Durchmesser machen die Sensoren besonders geeignet für eine punktgenaue Temperaturmessung der Gase im Teststand.

4.2.1 Funktionsweise

In einer Leiterschleife, welche aus zwei elektrischen Leitern A und B unterschiedlichen Materials aufgebaut ist, können 3 thermoelektrische Phänomene stattfinden: Peltier-Effekt (Trennung von Wärme durch Stromfluss), Thomson-Effekt (Einfluss des Stromflusses auf die Wärmeleitung), Seebeck-Effekt (Ausbildung einer Spannung durch Temperaturdifferenz).

Der Seebeck-Effekt stellt hierbei die Grundlage zur technischen Anwendung in Thermoelementen dar [25]. Zwischen Kontaktstelle 1 bei Temperatur T_1 und Kontaktstelle 2 bei Temperatur T_2 bildet sich eine Spannung $U_{A/B}$ in der offenen Leiterschleife aus, welche der Temperaturdifferenz über den relativen Seebeck-Koeffizienten der Leiterkombination ($S_{A/B}$) proportional ist.

$$U_{A/B} = S_{A/B} \cdot (T_1 - T_2) \quad [\text{V}] \quad (6)$$

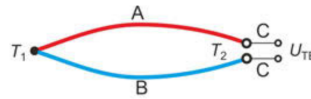


Abbildung 16: Schematischer Aufbau eines Thermoelements. (vgl. [25])

Die thermoelektrische Spannungsreihe gibt die relativen Seebeck-Koeffizienten bezüglich des Referenzelements Platin an. In homogenen Material konstanter Zusammensetzung ist der relative Seebeck-Koeffizient einzig eine Funktion der Temperaturdifferenz zwischen den Kontaktstellen. Er ist von anderen Größen wie Temperaturgradient, Temperaturverteilung und Änderung des Querschnittes unabhängig. [25]

In Abb. 16 wird der schematische Aufbau eines Thermoelements dargestellt. Wie in Abb. 17a gezeigt, wird die Spannung des offenen Stromkreises über ein drittes Material C abgegriffen. Damit sich die Thermospannungen bei den Übergängen C-A und B-C kompensieren müssen die Temperaturen T_{A1} und T_{A2} ident sein. Dies wird in der Praxis durch gute thermische Kopplung der Anschlussstellen realisiert.

Die Thermospannung ist immer der Temperaturdifferenz zwischen T_M und T_V proportional. Um auf die absolute Temperatur der Messstelle T_M schließen zu können, muss die Vergleichstemperatur T_V bekannt sein. Dies kann entweder durch ein Konstanthalten der Vergleichstemperatur realisiert werden (etwa in einem Eisbad) oder durch eine Kompensationsspannung (cold junction compensation), welche der Vergleichstemperatur proportional ist. In Abb. 17b wird ein solcher Aufbau mit konstanter Verstärkung der Thermospannung und Temperaturmessung der Vergleichstemperatur mittels Pt-Sensors dargestellt.

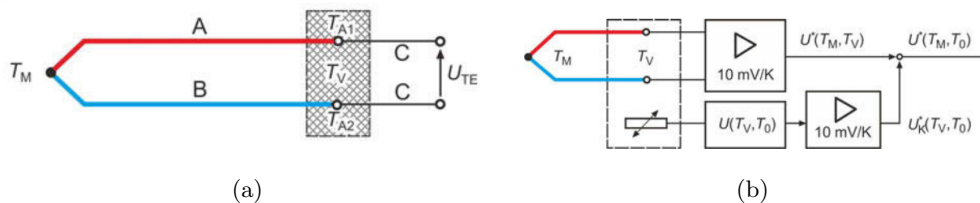


Abbildung 17: Darstellung eines schematischen Messaufbaus zur Temperaturmessung mittels Thermoelements. (vgl. [25])

4.2.2 Drift von Thermoelementen

Der Kennliniendrift eines Thermoelements ist immer auf die Änderung eines oder beider Seebeck-Koeffizienten der Schenkel des Thermoelementes zurückzuführen. Der Seebeck-Koeffizient ist hierbei nicht mehr nur Funktion der Temperaturdifferenz (ΔT) sondern auch des Ortes (z) entlang des Thermoelements und der Einsatzzeit (t), $S_A = S_A(\Delta T, t, z)$. [25]

Diese Inhomogenität des Thermoelements kann durch viele Faktoren hervorgerufen werden: Statischer Druck, mechanische Spannung, Lösung bzw. Abscheidung von Legierungsbestandteilen, Rekristallisation, Absorption von Stoffen aus der Umgebung, selektive Verdampfung, lokale Verringerung des Isolationswiderstandes zwischen den Thermoleitern etc. [25]

Ist der Seebeck-Koeffizient ortsabhängig werden unterschiedliche Temperaturen entlang des Thermoelements unterschiedlich bewertet und kompensieren sich nicht mehr gleichmäßig. Dies hat auch zur Folge, dass eine externe Überprüfungsmessung gegebenenfalls keine Abweichung ermittelt und die Möglichkeit einer externen Kalibrierung nicht gegeben ist. [25]

4.2.3 Messunsicherheit von Thermoelementen

In Abb. 18 wird die Messunsicherheit eines K-Thermoelements ausgelesen mittels NI-Schnittstelle in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Weiters wird angegeben, dass eine erhöhte Temperatur innerhalb des Schaltschranks oder ein Temperaturgradient zwischen den Anschlussstellen der Thermoelemente zu erhöhten Messunsicherheiten führt.

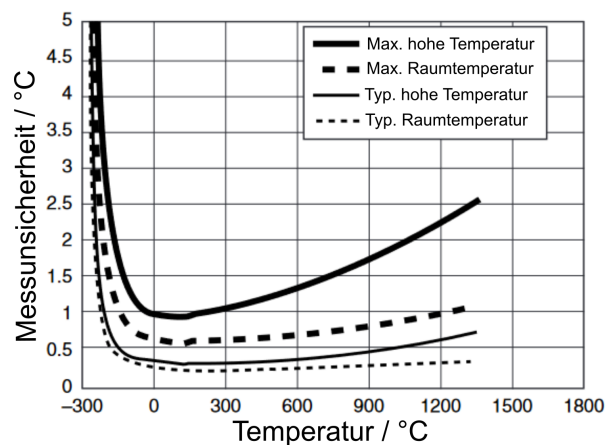


Abbildung 18: Messunsicherheit von Thermoelemente des Typs K über NI-Schnittstelle ausgelesen.

(Modifiziert aus Handbuch [26])

Im Allgemeinen wird die Messunsicherheit der Thermoelemente des Typs K mit ± 2.5 °C angegeben, wobei für unterschiedliche Temperaturbereiche unterschiedliche Auflösungen existieren. Hinzukommt noch eine Unsicherheit der auswertenden Elektronik und Kompensationsspannungsmessung. Für die Regler von Emko gilt eine Temperaturunsicherheit von ± 3 °C

4.3 Feuchtigkeitsmessung

Der Begriff Feuchte bezeichnet das Vorhandensein von flüssigem oder gasförmigen Wasser in einem Stoffgemisch. Gasfeuchtigkeit bezeichnet den gasförmigen Wasseranteil in einem Wassergasgemisch. Handelt es sich bei dem Gas um Luft so spricht man von Luftfeuchtigkeit.

In einem abgeschlossenen Gefäß bildet sich oberhalb einer Wasserschicht ein Gemisch aus Gas und Wasserdampf. Nach dem Gesetz von Dalton addieren sich hierbei die Partialdrücke von Wasserdampf und trockenem Gas. Der Gleichgewichtszustand ist dann erreicht, wenn der Dampfpartialdruck den Sättigungsdampfdruck erreicht.

Buck et al. [27] definieren den Sättigungsdampfdruck als Druck den reiner Wasserdampf über

einer ebenen Wasseroberfläche in einem gesättigtem Zustand hat. Er ist nur eine Funktion der Temperatur und wird als e_w bezeichnet. Feuchte Luft wird gesättigt genannt, wenn sie in einem Gleichgewichtszustand gleich dem oben genannten Zustand für reinen Wasserdampf existiert. Der Wasserdampfpartialdruck von gesättigter feuchter Luft wird als e'_w bezeichnet. Dieser ist eine Funktion von Temperatur und Luftdruck. Der Korrekturfaktor $f_{enhancement}$ ist als Verhältnis von Sättigungsdampfdruck von feuchter Luft zu dem von reinem Wasserdampf definiert und wird durch folgende Formel beschrieben:

$$f_{enhancement} = \frac{e'_w}{e_w}$$

Verschiedene Formulierungen des Korrekturfaktors existieren in der Literatur. In dieser Arbeit wird auf den von Sensirion[©] vorgeschlagene Korrekturfaktor verwiesen. [28]

$$f_{enhancement} = 1.0016 + 3.15 \cdot 10^{-6} \cdot (p + dp) - 0.074 \cdot \frac{1}{p + dp}; \quad (7)$$

$$e_w = a \cdot \exp\left(\frac{\beta \cdot T}{\alpha + T}\right) \quad [\text{hPa}] \quad (8)$$

Tabelle 6: Magnus Gleichung [24]

T	...	Temperaturbereich in °C	
a	...	Parameter 1	
β	...	Parameter 2	
α	...	Parameter 3	
$T / ^\circ\text{C}$	a / hPa	β	$\alpha / ^\circ\text{C}$
0 - 50	6.112	17.62	243.12
50 - 180	5.95	16.819	227.3163

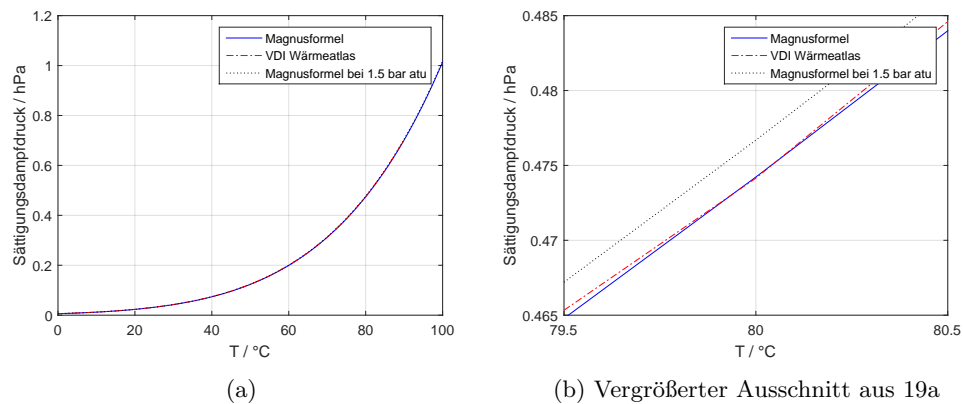


Abbildung 19: Vergleich des Sättigungsdampfdruckes von H_2O durch Magnusformel berechnet und Literaturwerten aus VDI-Wärmeatlas [21], sowie durch Korrekturfaktor berücksichtigtem Druckeinfluss auf die Magnusformel von 1.5 bar (vgl. Formel 7)

In Abb. 19 wird der Verlauf des Sättigungsdampfdruckes in Abhängigkeit der Temperatur

dargestellt. Der Vergleich mit tabellarischen Werten aus der Literatur zeigt die gute Übereinstimmung über weite Temperaturbereiche. Weiters wird die Abweichung des Sättigungsdampfdruckes unter 1.5 bar laut Formel 7 gezeigt, wobei beinahe keine Änderung des Sättigungsdampfdruckes aufgrund des erhöhten Druckes eintritt.

Sämtliche Korrekturfaktoren beziehen sich durch das große Anwendungsgebiet der Meteorologie auf Luft als Mischgas für Wasserdampf. Das genaue Verhalten von feuchtem Wasserstoff wird in der Literatur kaum erwähnt und bedarf genauerer Untersuchungen.

Die relative Feuchtigkeit eines Gasgemisches wird durch das Verhältnis des Dampfpartialdruckes zum Sättigungsdampfdruck beschrieben. In gleicher Weise stellt es auch das Verhältnis der absoluten Feuchtigkeit (f_{abs}) zur maximalen absoluten Feuchtigkeit (f_{max}) dar. Die maximale absolute Feuchtigkeit kann über die ideale Gasgleichung aus dem Sättigungsdampfdruck errechnet werden. Aufgrund der starken Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes, ist auch die relative Feuchtigkeit stark von der Gastemperatur abhängig.

$$\varphi := \frac{p_{Dampf}}{p_{Dampfmax.}} \cdot 100 = \frac{f_{abs}}{f_{max}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (9)$$

$$f_{max} = \frac{m_W}{V_{feucht}} = \frac{e_w \cdot 100}{T + 273.15} \quad \frac{[\text{kg}]}{[\text{m}^3]}$$

Die absolute Feuchtigkeit ist als Verhältnis von Wasserdampfmasse (m_W) zum Volumen des feuchten Gases (V_{feucht}) definiert.

$$f_{abs} := \frac{m_W}{V_{feucht}} \quad \frac{[\text{g}]}{[\text{m}^3]} \quad (10)$$

Eine nützliche, gänzlich von der Temperatur unabhängige Form der Feuchtigkeitsangabe stellt die Taupunkttemperatur dar. Sie gibt jene Temperatur an, bei der in einem gegebenen feuchten Gas Kondensation einsetzt. Wird die Taupunkttemperatur unterschritten kondensiert Wasser aus und die absolute Feuchtigkeit des Gases sinkt.

Die Taupunkttemperatur stellt auch jene Temperatur dar, auf welche die „Bubble-Humidifier“ geheizt werden müssen um ein feuchtes Gas mit entsprechendem Taupunkt zu erhalten.

4.3.1 Feuchtemessung in Gasen

Verschiedene Auswirkungen der Feuchte von Gasen führten zur Entwicklung von unterschiedlichsten Messverfahren. In einem Haarhygrometer beispielsweise wird die Längenänderung von menschlichem Haar genutzt, um die Änderung der relativen Gasfeuchtigkeit sichtbar zu machen [24].

Das Psychrometer stellt ein weiteres recht altes Verfahren der Feuchtemessung dar. Hierbei wird die Abkühlung der Gastemperatur durch Verdunstung von Wasser gemessen. Die Idee dieses Messverfahren besteht darin, dass nur Wasser in das zu vermessene Gas verdunstet, wenn das Gas nicht gesättigt ist. Eine höhere Temperaturdifferenz entspricht also einem trockeneren Eingangsgas. Da dieses Messprinzip aber die Gasfeuchte des zu vermessenden Gases verändert oder gar sättigt, ist es für die Anwendung im Zusammenhang mit Brennstoffzellen ungeeignet

[24].

Es wurde eine Vielzahl an Messverfahren und Sensoren entwickelt, die für unterschiedliche Anwendungen geeignet sind. Die bedeutendsten werden inklusive ihrer Messbereiche in Abb. 20 dargestellt. Nur die wenigsten weisen allerdings einen Messbereich über das gesamte Taupunktspektrum auf [24].

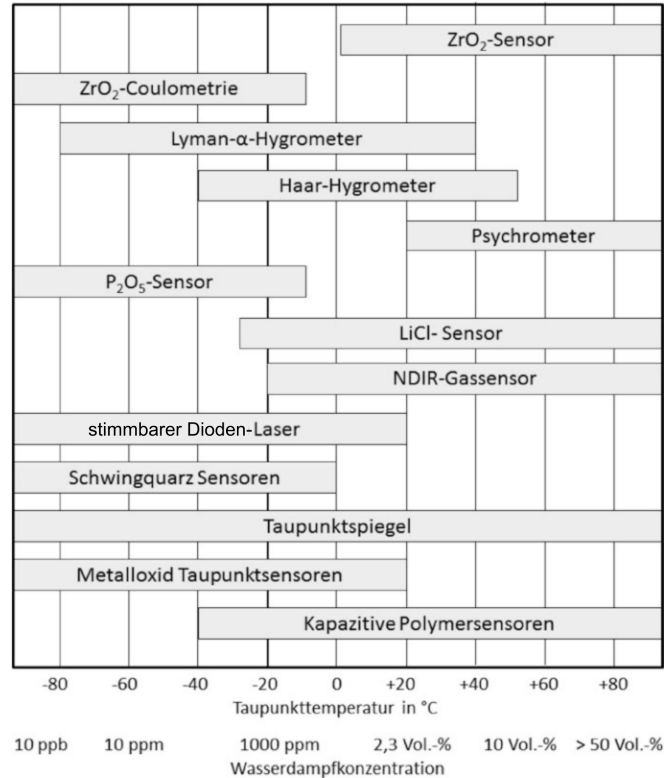


Abbildung 20: Übersicht der wichtigsten Feuchtemessverfahren und deren Messbereiche. Modifiziert aus [24]

Für die Anwendung am Teststand muss die Sensorgeometrie für den Einbau in den Gassstrom geeignet sein. Weiters sollte die Reaktionszeit möglichst niedrig sein, um auch dynamische Prozesse beobachten zu können. Hohe Taupunkte bedürfen allerdings auch hohe Temperaturen des gesamten Teststands und des Sensor, um eine Kondensation zu verhindern.

Die meisten Feuchtemessverfahren scheidern aufgrund dieser Überlegungen aus. Durch die diesbezüglich bereits geleistete Vorarbeit am Teststand [29], wurden kapazitive Polymersensoren der Firma Sensirion[©] in den Teststand verbaut.

Kapazitive Polymersensoren

Die Funktionalität eines kapazitiven Polymersensors beruht auf der sich ändernden relativen Permittivität eines Polymers in Abhängigkeit der Gasfeuchte. Im Allgemeinen wird der Aufbau als Plattenkondensator realisiert, wobei eine Polymerschicht zwischen zwei Elektroden eingebracht wird. Die Änderung der relativen Permittivität kann somit als Änderung der Kapazität des Kondensators gemessen werden. Der Zusammenhang kann mittels untenstehender Formel be-

geschrieben werden[24].

$\epsilon(\varphi)$...	stoffabhängige relative Permittivität
ϵ	...	Permittivität des Vakuums, elektrische Feldkonstante
A	...	Fläche des Kondensators
d	...	Abstand der Kondensatorflächen
C	...	Kapazität des Kondensators
φ	...	relative Feuchtigkeit
δ	...	Proportionalitätsfaktor

$$C = \epsilon(\varphi) \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad [\text{F}]$$

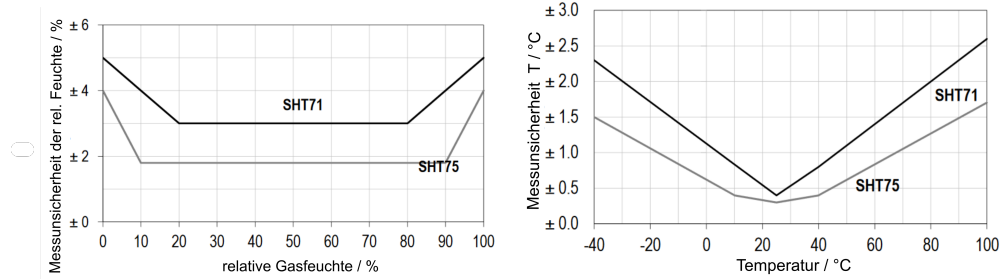
Hierbei ist die Kapazität des Kondensators eine annähernd lineare Funktion der relativen Feuchtigkeit der Form: [24]

$$C(\varphi) = C_0 \cdot (1 + \delta \cdot \varphi)$$

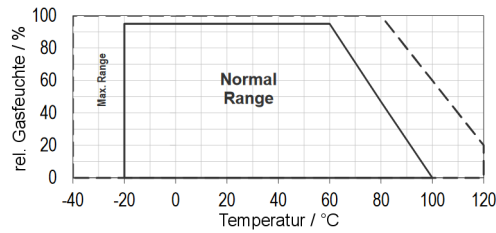
Der Proportionalitätsfaktor (δ) beträgt hierbei in etwa $0.002 \frac{1}{\%}$.

Sensirion[©] SHT75

In Abb. 21 werden die Messunsicherheitsdaten über die Feuchte- und Temperaturbereiche dargestellt. Der Sensor wird innerhalb des Teststands im Temperaturbereich zwischen 80 - 90 °C betrieben und weist dementsprechend eine Messunsicherheit von ± 1.5 °C auf. Die Unsicherheit der relativen Feuchtigkeitsmessung wird mit ± 1.8 % angegeben, wobei bei zu hoher Feuchtigkeit und Temperatur der Normal-Range Bereich verlassen wird und es zu einem kurzzeitigen Offset kommen kann.



(a) Unsicherheitsangabe der relativen Feuchtigkeitsmessung (b) Unsicherheitsangabe der Temperaturmessung



(c) Betriebsbereich

Abbildung 21: Produkt und Unsicherheitsdaten des SHT-75 Sensors [30]

Mit der Formel [28]

$$T_P(\varphi, t) = \lambda \cdot \frac{\ln\left(\frac{\varphi}{100}\right) + \frac{\beta \cdot t}{l+t}}{\left(\beta - \ln\left(\frac{\varphi}{100}\right) - \frac{\beta \cdot t}{l+t}\right)} \quad (11)$$

wird der Taupunkt aus den Feuchte- und Temperaturdaten berechnet. Mittels Größtfehlermethode wurde eine Unsicherheitsabschätzung der Taupunktmessung in Abhängigkeit der Temperatur berechnet und wird in Abb. 22 dargestellt.

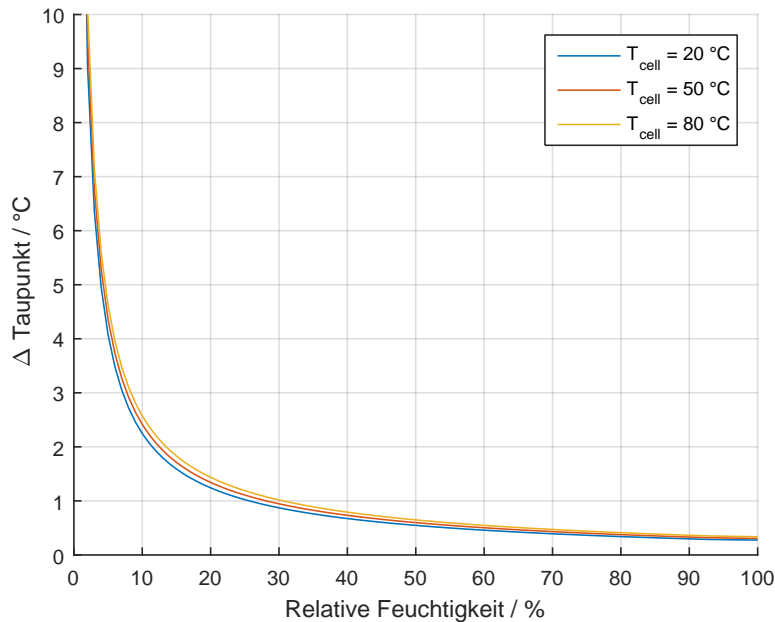


Abbildung 22: Darstellung der Unsicherheitsabschätzung der Taupunktmessung für SHT-75 Sensoren

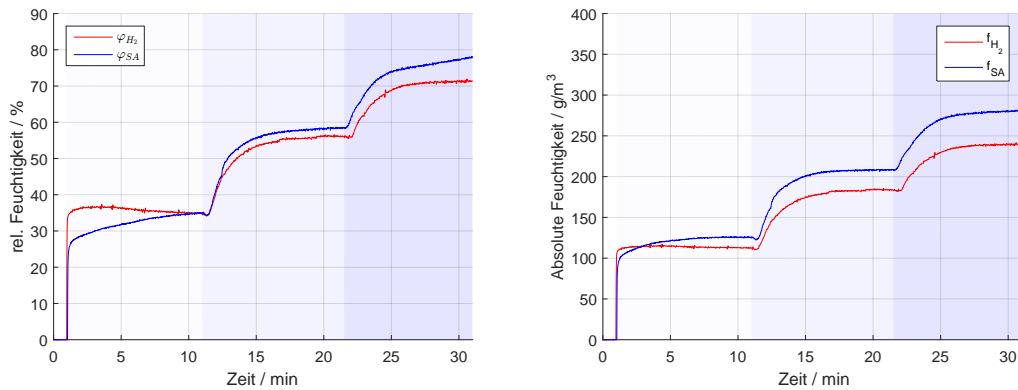
4.4 Überprüfung der Feuchtesensoren in Wasserstoffatmosphäre

Die Feuchtigkeitsmesseinheit wurde auf Unterschiede der Messung bezüglich Wasserstoffgas und synthetischer Luft überprüft, da vom Hersteller keine Daten für das Verhalten des Sensors in Wasserstoffatmosphäre erhältlich sind. Hierzu wurde die absolute Feuchtigkeit eines definierten Gasstroms variiert. Die Menge an eingebrachtem Wasser wurde mittels „Liquidflow-Controller“ geregelt und gemessen und mit einem Verdampfersystem in gasförmigen Zustand gebracht. Der Wasserdampf wurde mit Wasserstoff bzw. synthetischer Luft vermischt und durch die Feuchtigkeitsmesseinheit geleitet. Das gesamte Rohrsystem zwischen Verdampfer und Feuchtesensoren wurde mittels PID-Regler kaskadenförmig beheizt, so dass es in keinem Rohrabschnitt zur Kondensation kommen konnte.

In Tab. 7 werden die Daten des „Liquidflow-Controllers“ wiedergegeben. Drei unterschiedliche Wassermengen wurden zum Verdampfen gebracht und in einen Gasfluss von $(15.0 \pm 0.3) \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ eingebracht. Der Versuch wurde mit Wasserstoff und mit synthetischer Luft durchgeführt, wobei die Ergebnisse in Abb. 23 dargestellt werden.

Tabelle 7: Versuchsdaten zum Sensorverhalten in Wasserstoffatmosphäre 1

i	...	Messindex und Gasart	
t	...	Zeitbereich	
m_{H_2O}	...	Masse an eingebrachtem Wasser	
Δm_{H_2O}	...	Messunsicherheit der eingebrachten Wassermasse	
i	t / min	$m_{H_2O} / \text{g} \cdot \text{min}^{-1}$	$\Delta m_{H_2O} / \text{g} \cdot \text{min}^{-1}$
1 H_2	1-11	1.98	0.04
2 H_2	11-21.5	3.98	0.02
3 H_2	21.5-31	5.98	0.01
1 SA	1-11	1.98	0.03
2 SA	11-21.5	3.99	0.01
3 SA	21.5-31	5.983	0.008



(a) Zeitlicher Verlauf der relativen Feuchtigkeit von Wasserstoff und synthetischer Luft (b) Zeitlicher Verlauf der berechneten absoluten Feuchtigkeiten

Abbildung 23: Überprüfung der Feuchtesensoren in Wasserstoff- bzw. Luftatmosphäre bei Variation der absoluten Feuchtigkeit

Der Feuchtesensor kann die relative Gasfeuchte in beiden Atmosphären messen. Man sieht allerdings, dass ein Unterschied zwischen der Feuchtigkeit in Wasserstoff und synthetischer Luft besteht, obwohl die eingebrachte Wassermenge nur sehr geringfügig abweicht. (Siehe Tab. 7). Der Unterschied könnte auf eine Fehlfunktion des Sensors in Wasserstoffatmosphäre zurückzuführen sein und sich beispielsweise aus der Änderung der relativen Permittivität des kapazitiven Polymersensors durch Wasserstoffeinlagerungen erklären.

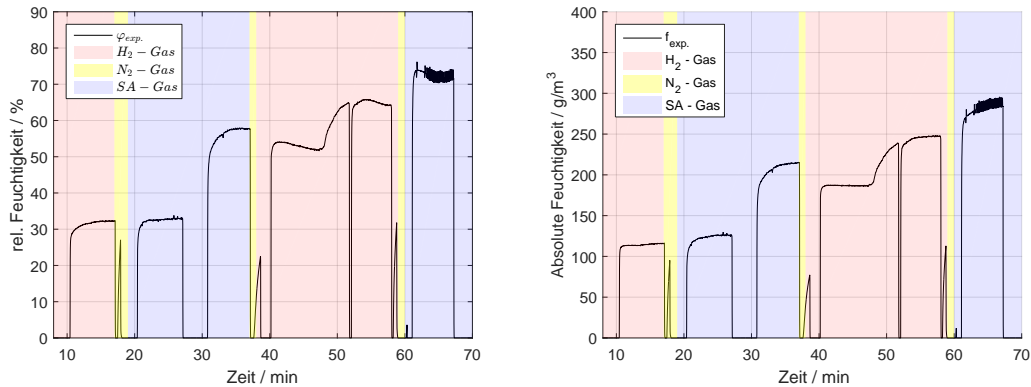
Die Abweichung ist aber auch durch ein unterschiedliches Verhalten des Sättigungsdampfdrucks für Wasser in synthetischer Luft und Wasserstoff erklärbar. Die absolute Feuchtigkeit wird anhand Formel 10 aus der relativen Feuchtigkeit, den Temperaturdaten und den zugehörigen Sättigungsfeuchtigkeiten (siehe Formel 8) berechnet. Ist nun für Wasserstoff ein anderer Sättigungsdampfdruck zu berücksichtigen, würde die gleiche Wassermenge in Wasserstoff zu einer geringeren relativen Feuchtigkeit führen und den Unterschied zwischen Wasserstoffatmosphäre und Luftatmosphäre in Abb. 23 erklären.

Um das unterschiedliche Verhalten des Feuchtesensors in Wasserstoff- und Luftatmosphäre weiter zu untersuchen, werden die Gasarten bei gleichbleibender eingebrachter Wassermenge gewechselt. In Abb. 24 wird die Gasart mit unterschiedlichen Hintergrundfarben dargestellt. Um ein direktes Vermischen von Wasserstoff und Sauerstoff zu verhindern, wird die Testapparatur mit Stickstoff gespült.

Auch bei diesem Versuchsablauf stellt sich ein Unterschied zwischen der Feuchtigkeitsmessung in Wasserstoff und Luft dar. Das scheinbare Abfallen der relativen Feuchtigkeit in Wasserstoffatmosphäre (in Abb. 24a bei Minute 40 und 50) ist auf eine Temperaturänderung durch das Regelverhalten der PID-Controller zurückzuführen. In Abb. 24b wird die absolute Feuchtigkeit dargestellt, welche nicht von der Temperatur abhängt und dieses Verhalten daher nicht aufweist.

Tabelle 8: Versuchsdaten zum Sensorverhalten in Wasserstoffatmosphäre 2

i	...	Messindex	
t	...	Zeitbereich	
m_{H_2O}	...	Masse an eingebrachtem Wasser	
Δm_{H_2O}	...	Messunsicherheit der eingebrachten Wassermasse	
i	t / min	$m_{H_2O} / \text{g} \cdot \text{min}^{-1}$	$\Delta m_{H_2O} / \text{g} \cdot \text{min}^{-1}$
1	11-27	1.97	0.08
2	31-48	3.98	0.05
3	48-67	5.98	0.09



(a) Zeitlicher Verlauf der relativen Feuchtigkeit von Wasserstoff und synthetischer Luft
 (b) Zeitlicher Verlauf der berechneten absoluten Feuchtigkeiten

Abbildung 24: Überprüfung der Feuchtesensoren bei Variation der eingebrachten Gase

Die in Abb. 23 & 24 gezeigten Messergebnisse lassen die Annahme zu, dass sich in einer Wasserstoffatmosphäre im Vergleich zur Luftatmosphäre mehr Wasserdampf lösen lässt. Dies hätte zur Folge, dass die Sättigungsdampfdruckkurve in Wasserstoff eine andere Form haben müsste, als in Luft. Als einfache Approximation wird eine Steigerung des Sättigungsdampfdruckes e_w um $\delta_{H_2} = 15\%$ angenommen und in Abb.25 dargestellt.

$$e_{wH_2} = e_w \cdot \frac{\delta_{H_2}}{100} \quad \text{hPa} \quad (12)$$

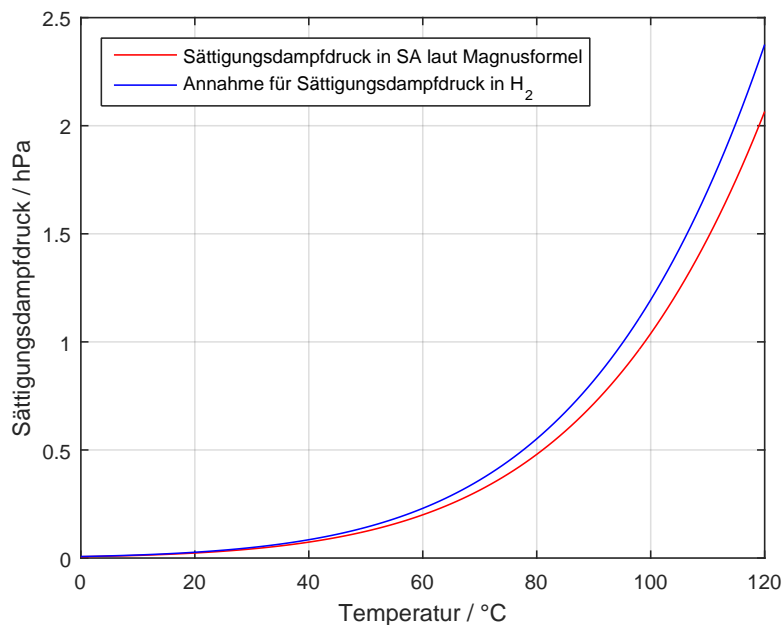


Abbildung 25: Sättigungsdampfdruck in Luft und Wasserstoffatmosphäre

In Abb.26 wird die absolute Feuchte des Wasserstoffgases, welche der Sensor durch die unveränderte Magnus Gleichung berechnet, mit der durch die modifizierte Magnus Gleichung für Wasserstoff verglichen. Als Referenz ist die unter gleichen Bedingungen gemessene Feuchtigkeit in Luft gezeigt.

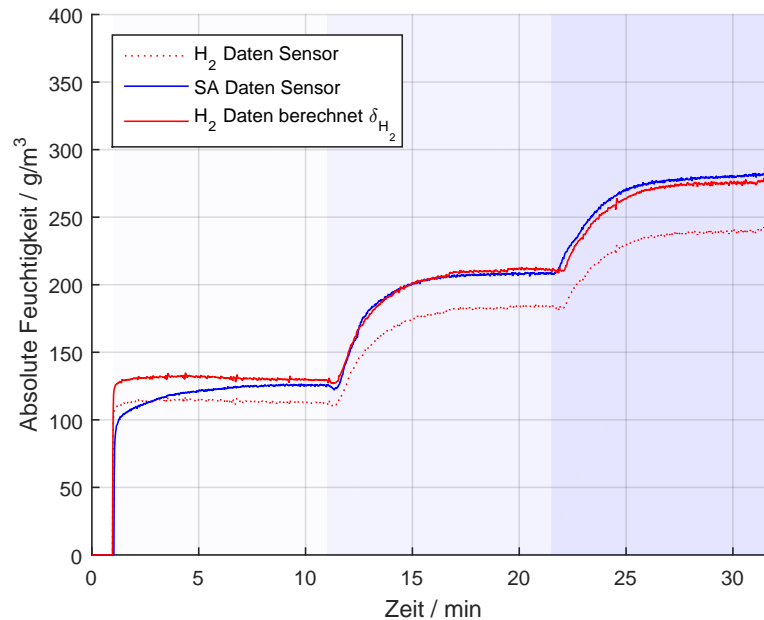


Abbildung 26: Vergleich der absoluten Feuchtigkeiten in Wasserstoff bezüglich unterschiedlicher Sättigungsdampfdrücke für Wasserstoff

In einer Untersuchung der DLR (Institut für Technische Thermodynamik), wurde die Gasfeuchte von Wasserstoff in einer Brennstoffzelle einerseits mittels Ramanspektroskopie, andererseits mittels Ausfrierens bestimmt. Im Abschlussbericht zur Onlinediagnostik und Regelung der PEFC wird folgende Interpretation vorgeschlagen: „[...] Bei den Referenzmessungen zeigte sich ein Unterschied zwischen der Befeuchtung von Wasserstoff und der von Luft. Wasserstoff kann bei gleichen vorgegebenen Bedingungen(Temperatur und Druck) mehr Wasser aufnehmen als Luft. [...] Wasserstoff kann bei 80 ° C etwa 15 % mehr gasförmiges Wasser aufnehmen als Luft. Die Werte für Luft wurden aus dem Partialdruck des Wassers bei verschiedenen Temperaturen abgeleitet. Die Werte von Wasserstoff, die experimentell aus den Ramanmessungen erhalten wurden, wurden zusätzlich mit Werten verglichen, die durch Ausfrieren und Wiegen des gewonnenen Wassers bestimmt wurden.“[31]

Ein Direktverdampfersystem kontrolliert die absolute Gasfeuchte. Für unterschiedliche Gasmengen, welche bei einem stöchiometrischen Betrieb der Brennstoffzelle laufend angepasst werden müssen, muss die eingebrachte Wassermenge variiert werden. Geringe Gasmengen für Einzelzellmessungen benötigen sehr kleine Mengen an Wasser. Dieser Umstand und die relativ hohe Messungenauigkeit der vorliegenden „Massflow-Controller“ würden eine hohe Regelunsicherheit der relativen Feuchtigkeit bedingen.

Das im Teststand verbaute „Bubble-Humidifier“ Befeuchtungssystem hingegen, regelt den Taupunkt der Gase. Dies hat den Vorteil, dass für unterschiedliche Gasmengen keine (primäre)⁵ Nachjustierung des Systems notwendig ist. Auch die Messunsicherheit der „Massflow-Controller“

⁵Eine Änderung des Gasflusses verursacht eine Veränderung der ausgetragenen Wärmemenge im „Bubble-Humidifier“ und benötigt dadurch eine Regelung der Heizleistung

führt hierbei zu keiner erhöhten Regelungsgenauigkeit des Befeuchtungssystems.

4.5 Segmentierte Strommessung

Für die segmentierte Strommessung wird eine Sensorplatte der Firma S++ in den Zellaufbau integriert, welche zwischen Flowfield und Currentcollector-Platte eingebaut wird. Hierbei wird der kathodenseitige Stromfluss und die Temperatur der Zelle segmentiert gemessen.

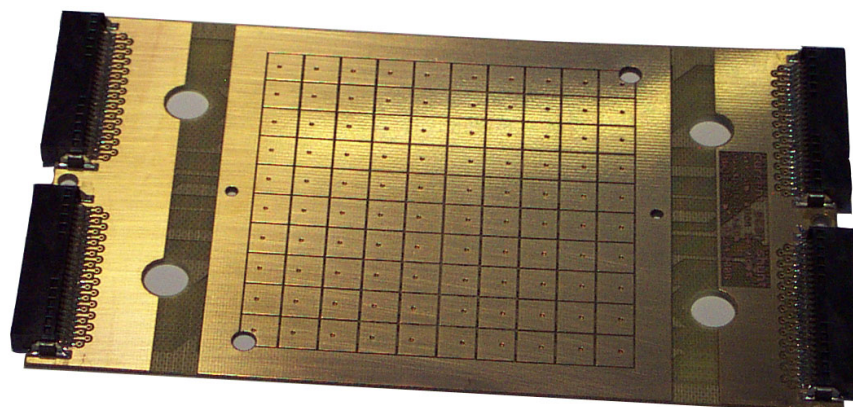


Abbildung 27: Abbildung der segmentierten Sensorplatte von S++ [32]

Zur Strommessung kommen niederohmige Shunt-Widerstände zum Einsatz. Die Spannung, die im Shunt-Widerstand abfällt, ist der Stromstärke des Segments proportional und wird von einem Multiplexer abgegriffen und an eine Verstärker bzw. Analog-to-Digital Konverter weitergegeben. Die Auflösung der Segmente ist hierbei limitiert, da jeder Widerstand mittels 2 Kabeln abgegriffen werden muss. Die vorliegende segmentierte Zelle weist eine aktive Fläche von 25 cm^2 auf, wobei diese in 100 Stromsegmente unterteilt ist. Die maximale Stromdichte, welche dieses Modul unterstützt beträgt $2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

4.6 Strom- und Spannungsmessung

Die Strom- und Spannungsmessung der Brennstoffzelle wird mittels der elektrochemischen Workstation IM6ex von Zahner vorgenommen. Dieses Modul wurde um den Potentiostat PP240 ergänzt. In dieser Konfiguration ist es möglich sowohl potentiostatische, als auch galvanostatische Messungen von bis zu 40 A durchzuführen.

Die Messgenauigkeit wird vom Hersteller je nach Messbereich angegeben, wobei das untere Limit $\pm 250 \mu\text{V}$ und $\pm 0.05 \%$ bei $2 \mu\text{A}$ darstellt.

Die wichtigsten elektrochemischen Messmethoden: „Electrochemical Impedance Spectroscopy“, „Cyclic Voltammetry“ und „Polarisation Measurement“ werden unter anderen unterstützt und sind mit diversen Einstellungsmöglichkeiten in der zugehörigen Software auszuwählen.

5 Die Vermessung der Zelle

5.1 Vorbereitung und Aufbau der Zelle

5.1.1 Einbau der Membran

Die MEA wird in den $S++$ -Aufbau wie in Tab.9 beschrieben verbaut.

Tabelle 9: Aufbau der $S++$ -Zelle

i	B
12	Anodenendplatte (Gasleitungen links)
11	Teflonpapier
10	Anodenleiterplatte mit O-Ringen
9	Flowfield (Einlass links)
8	Dichtung (gerippte Seite zur CCM ⁶ und GDL (matte Seite zur CCM)
7	CCM
6	Dichtung (gerippte Seite zur CCM) und GDL (matte Seite zur CCM)
5	Flowfield (Einlass rechts)
4	$S++$
3	Kathodenleiterplatte mit O-Ringen
2	Teflonpapier
1	Kathodenendplatte (Gasleitungen nach rechts)

5.1.2 Druck- und Dichtetest

Um die Dichtheit des Systems zu überprüfen, wird der Zellaufbau beidseitig mit Stickstoff auf $p = 1000$ mbar Druck gebracht und der Druckabfall über 10 Minuten beobachtet.

Weiters wird die Zelle mit Wasserstoff durchflossen (open end) und mittels Wasserstoffsensoren auf etwaige Lecks untersucht. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Zelle zuvor mit Stickstoff gespült werden muss. Ansonsten gäbe es eine Grenzfläche von Wasserstoff und Sauerstoff, welche entlang des Flowfield-Meanders an einer Platin Katalysatoroberfläche vorbeifließt. Diese Bedingungen beschreiben die Funktionsweise eines Döbereiner Feuerzeugs, welches durch eine platin-katalysierte Knallgasreaktion Wärme freisetzt. Um eine exotherme Reaktion, welche die MEA beschädigen könnte, zu vermeiden, muss ein Durchmischen von Wasserstoff und Sauerstoff zu jederzeit verhindert werden.

5.2 Aktivierung der Zelle

PEM-Brennstoffzellen benötigen nach der Herstellung einen Aktivierungsvorgang, um ihr volles Leistungspotential auszuschöpfen. Je nach Vorgehensweise variiert die dafür benötigte Zeit

⁶CCM: Catalyst Coated Membrane (Katalysatorbeschichtete Membran)
GDL: Gasdiffusionlayer (Gasdiffusionsschicht)

stark. Es ist einleuchtend, dass eine schnelle Aktivierung der Zelle kosten- und ressourcensparend und daher erstrebenswert ist.

Die Leistungssteigerung der Zelle während der Aktivierung wird vor allem auf die Befeuchtung der Membran und die Bildung von Wasserstoff-Diffusionskanälen innerhalb dieser zurückgeführt. Um dies zu begünstigen und zu beschleunigen wird von Bezmalinovic et al. [33] unter anderem eine zyklische Variation des Potentials vorgeschlagen. Es wird in einem Experiment gezeigt, dass sich mit gezielter Vorgangsweise die Zeit bis zum Erreichen der vollständigen Leistung der PEM-Brennstoffzelle auf etwa 2 Stunden reduzieren lässt. Hierbei wird vorgeschlagen, die Zelle unter einem Anodendruck von 1200 mbar und einem Kathodendruck von 1500 mbar zu betreiben. Um den Fluss zu berechnen, soll die zu erwartende Stromdichte, welche sich bei optimaler Leistung einstellt, abgeschätzt werden. Aus dem Strom und gegebenen Stöchiometrien kann der Fluss berechnet werden. Die beiden Reaktionsgase sollen vollkommen befeuchtet werden und die Zelle bei 65 °C betrieben werden.

Der vorgestellte Aktivierungsvorgang wurde für den vorhandenen Teststand adaptiert.

Tabelle 10: Versuchsparameter für die Zellaktivierung

G	...	Gas			
T_p	...	Taupunkt			
φ_{80}	...	relative Feuchtigkeit bei Zelltemperatur von 80 °C			
λ	...	Stöchiometrie			
p	...	Druck der Reaktivgase			
	G	$T_p / \text{°C}$	$\varphi_{80} / \%$	λ	p / mbar
Anode	H_2	75	80	1.2	1000
Kathode	SA	75	80	1.5	1200

- **Spannung:**

Um die Lebensdauer der Zelle nicht zu verkürzen, werden elektrochemisch schädliche Spannungsbereiche ($U > 700 \text{ mV}$ und $U < 300 \text{ mV}$) vermieden. Ein Zyklus der Potentialvariation wird in Tab. 11 wiedergegeben. Es wird ein Spannungswert potentiostatisch für 60 Sekunden gehalten und anschließend für 30 Sekunden der folgende Spannungswert durch eine Rampe angefahren.

Tabelle 11: Zyklische Variation des Potentials

i	...	Messpunkt
U	...	Spannung
t	...	Zeit
i	U / mV	t / s
1	400	60
2	Rampe	30
3	500	60
4	Rampe	30
5	600	60
6	Rampe	30
7	500	60
8	Rampe	30

- **Dauer:** 2 Stunden

5.3 Konditionierung der Zelle

Die Leistung einer Zelle hängt nicht nur von den aktuellen Betriebsbedingungen, sondern auch davon ab, in welchem Betriebszustand sich die Zelle davor befunden hat. Dieses Phänomen ist teilweise mit dem Wasserhaushalt in der Zelle zu erklären. Wurde die Zelle zuvor beispielsweise bei einem hohen Strom betrieben, wird auch eine große Menge an Wasser auf der Kathodenseite erzeugt, welche die Zelle befeuchtet und somit die Leistung beeinflusst. Um vergleichbare Ergebnisse zu erlangen, wird daher vor jeder Messung die Zelle neu konditioniert um sie auf den gleichen Ausgangszustand zu bringen.

5.3.1 Konditionierungsvorgang

1. **Druckpunkt einstellen:**

Die Druckdifferenz zwischen Kathoden und Anodenseite darf hierbei nie einen Wert von 300 mbar überschreiten. Druckänderungen sollen möglichst gleichmäßig und nicht schneller als 200 mbar pro Minute erfolgen.

2. **Stöchiometrie:**⁷

$\lambda_A = 1.2$ und $\lambda_K = 1.5$ für die sich maximal ergebende Stromstärke. Für die in Tab. 11 vorgeschlagene zyklische Variation des Potentials, kann die maximale Stromstärke durch den potentiostatischen Betrieb bei 400 mV ermittelt werden.

3. **Zyklische Variation des Potentials** für 20 Minuten (siehe Tab. 11)

⁷Erklärung des Stöchiometriefaktors in Kapitel 5.4.4

5.4 Drucktest an kommerzieller Membran

5.4.1 Charakterisierung der Membran

Es wurde eine kommerziell erhältliche Membran der Firma Fuel Cell Store in den Teststand verbaut. Die Eigenschaften der MEA und GDL werden vom Hersteller angegeben und in folgender Auflistung zusammengefasst.

Eigenschaften der Membran:

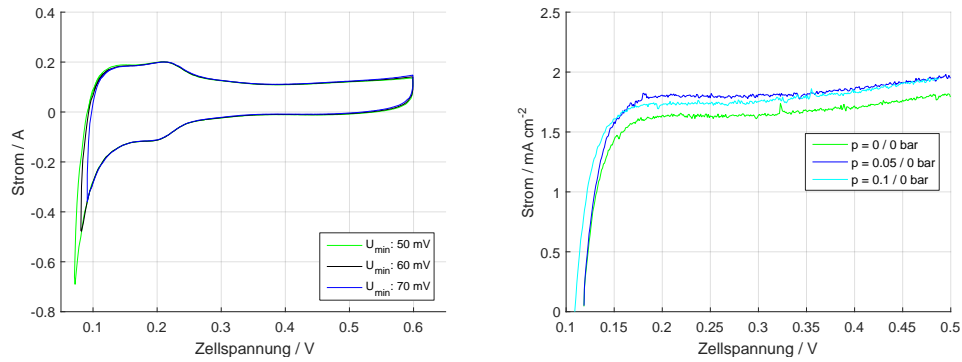
- Membran: Nafion 211 [34]
 - ⁸Dicke: 25.4 μm
 - ⁹Hydrogen Crossover: $\dot{V} < 0.020 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1} \stackrel{\wedge}{=} I_{\text{crossover}} < 2.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
- Fläche:
 - aktive Fläche: (5.0 x 5.0) cm
 - Gesamtfläche: (7.0 x 7.0) cm
- Katalysator:
 - ¹⁰Anode: 0.3 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ Pt/C (20%)
 - Kathode: 0.3 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ Pt/C (20%)
- Gas Diffusionsschicht: [35]
 - Anode: SGL 29BC
 - Kathode: SGL 29BC
 - Dicke: (0.19 \pm 0.02) mm
 - Elektrischer Widerstand: < 12 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$

Die Zelle wurde laut dem Aktivierungsprotokoll (siehe Kapitel 5.2)) für 2 Stunden betrieben, wobei sich eine maximale Stromstärke von 10 A ergab. Um die aktive Katalysatoroberfläche der MEA zu bestimmen wurde ein Cyclovoltammogramm erstellt, welches in Abb. 28a zu sehen ist. Weiters wurde die Membran mittels „Hydrogen Crossover Test“ auf Beschädigungen untersucht. Das Ergebnis wird in Abb. 28b wiedergegeben und stimmt mit dem vom Hersteller angegebenen Grenzwert von $I_{\text{crossover}} < 2.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ überein.

⁸Vergleichswert: Wandstärke eines Kondoms: 40 - 70 μm

⁹Umrechnung im Anhang, siehe Kapitel 7.1

¹⁰PT/C: Platinum on Carbon (20 % Platin auf Kohlenstoff)



(a) Zyklovoltamogramm bei unterschiedlichen Minimalspannungen (b) „Hydrogen Crossover Test“ bei unterschiedlichen Anodenüberdrücken

Abbildung 28: Charakterisierungstests der Zelle

5.4.2 Versuchsablauf des Drucktest 1

Es wurden 4 Polarisationskurven bei verschiedenen Druckbedingungen aufgenommen. Um den Einfluss der Feuchtigkeit und des Drucks auf die Zellperformance diskutieren zu können, werden Druck und Feuchtigkeitsdaten der Zelle während jeder Kennlinienaufnahme dargestellt. Die erste Polarisationskurve wurde bei Umgebungsdruck aufgenommen. Diese Kennlinie kann als sogenannte „begin of life“-Kennlinie zum Vergleich mit anderen Brennstoffzellen herangezogen werden.

Als erster Druckbetriebspunkt wurde ein Anodendruck von $p_{A_2} = 1 \text{ bar}$ und Kathodendruck von $p_{K_2} = 0,8 \text{ bar}$ vermessen. Der Anodenüberdruck von 200 mbar relativ zur Kathode begünstigt den Crossover Prozess von H_2 -Molekülen, was sich negativ auf die Zellperformance auswirkt. Weiters wird die Diffusion von kathodenseitig gebildetem Wasser und somit die Membranselbstbefeuchtung gehindert. Es ist zu erwarten, dass sich diese Bedingung negativ über den gesamten Kennlinienverlauf auf die Performance der Brennstoffzelle auswirkt. Allerdings sollte keine Zellflutung einsetzen und somit der diffusionslimitierte Bereich der Kennlinie auch rauschfrei vermessbar sein.

Bei einem Anodendruck von $p_{A_3} = 1 \text{ bar}$ und gleichem Kathodendruck $p_{K_3} = 1 \text{ bar}$ wurde die dritte Kennlinie aufgenommen. Ein erhöhter Druck fördert die Reaktionskinetik an den Elektroden und hebt die reversible OCV¹¹ entsprechend der Nernst-Gleichung (siehe Gleichung 13).

¹¹OCV: Open Circuit Voltage, Spannung bei offenem Stromkreis

ΔE	... „Open Circuit Voltage“
ΔE_0	... „Open Circuit Voltage“ unter Standardbedingungen: 1.23 V
R	... allgemeine Gaskonstante: $8.314462\ 618\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [10]
n	... Anzahl der übertragenen Elektronen
T	... Temperatur
F	... Faradaykonstante: $96485.332\ \text{As} \cdot \text{mol}^{-1}$ [10]
p'_x	... $p' = p/p_0$, Partialdruck des Gases x
p_0	... Gasdruck

$$\Delta E = \Delta E_0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{p'_{H_2O}}{p'_{H_2} \cdot p'^{1/2}_{O_2}} \quad (13)$$

[36]

Um den Einfluss der Druckdifferenz zwischen Anodengas und Kathodengas zu untersuchen, wurde eine Kennlinie bei Anodendruck von $p_{A_4} = 1$ bar und Kathodendruck von $p_{K_4} = 1.2$ bar aufgenommen. Ein kathodenseitiger Überdruck sollte hierbei dem Crossover Prozess entgegenwirken und die Diffusion des gebildeten Wassers von Kathode zu Anode begünstigen. Beide Effekte sollten sich positiv auf die Zellperformance auswirken. Allerdings ist zu erwarten, dass es durch die hohe Selbstbefeuchtungsrate der Zelle vor allem bei hohen Stromstärken vermehrt zu Zellflutung kommt. Als zusätzliches Diffusionshindernis verstopfen Wassertropfen die GDL-Poren und senken somit die Zellperformance bei hohen Stromstärken.

5.4.3 Polarisationskurve der kommerziellen Membran

Polarisationskurve 1 - Umgebungsdruck

Zur Zellvorbereitung wurde der Konditionierungszyklus laut Kapitel 5.3 für 20 Minuten durchgeführt.

Die Feuchtigkeitsbedingungen der Gase während der Aufnahme der Polarisationskurve werden in Abb. 29 dargestellt. Die „Bubble-Humidifier“ des Teststands wurden auf die Solltemperatur T_{soll} geheizt. Die relative Feuchtigkeit und die Temperatur der Gase wurde unmittelbar vor dem Einlassen in die Zelle mittels Sensirion-Feuchtesensoren gemessen. Daraus wurde der Taupunkt des feuchten Gases errechnet und in Abb. 29 über den Verlauf der Kennlinienaufnahme dargestellt. Der Taupunkt wurde über die Aufnahmezeit gemittelt und daraus die relative Feuchtigkeit der Gase für die Solltemperatur von $80\ ^\circ\text{C}$ errechnet und in Tab. 12 angeführt.

Tabelle 12: Teststandbedingungen bei Aufnahme der Polarisationskurve 1

Tp_{soll}	... Solltaupunktstemperatur
Tp_{ist}	... Taupunktmessung Mittelwert \pm Standardabweichung siehe Abb. 29
φ_{80}	... rel. Feuchtigkeit \pm Standardabweichung bei Zellsolltemperatur
p_{soll}	... Solldruck

	$Tp_{soll} / ^\circ\text{C}$	$Tp_{ist} / ^\circ\text{C}$	$\varphi_{80} / \%$	p_{soll} / bar
Anode	63.78	64.7 ± 0.4	52.1 ± 1.1	0
Kathode	52.87	55.4 ± 1.2	34 ± 2	0

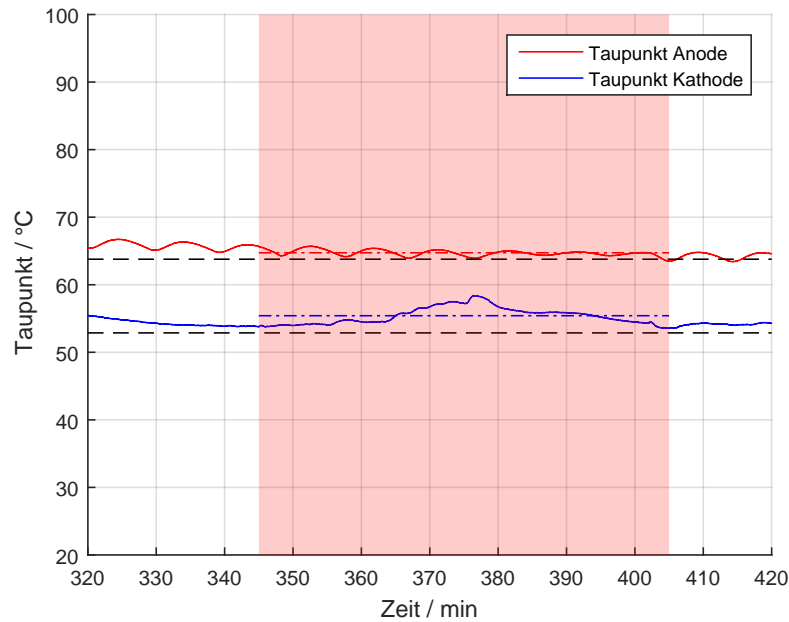


Abbildung 29: Zeitlicher Feuchtigkeitsverlauf während Aufnahme der Kennlinie 1

In Tab. 13 wird der Aufnahmeverlauf der Kennlinie gezeigt. Unkritische Spannungsbereiche der Kennlinie werden mit einer Haltezeit von 5 Minuten aufgenommen. Das erste Drittel eines Messpunktes wird verworfen, da sich die Spannung mit einer sogenannten „Step response“ auf einen neuen Stromwert einstellt. Über die verbleibenden Messdaten wird gemittelt, wobei Mittelwert und Standardabweichung für jeden Messpunkt in Tab. 13 angeführt werden und der Mittelungsbereich in Abb. 30 farblich gekennzeichnet ist. Über einem Potential von 600 mV wird jeder Punkt der Kennlinie nur mehr 3 Minuten gehalten, um eine Degradation der MEA zu vermeiden. Die Mittelwerte aus Tab. 13 werden in Abb. 37 als Polarisationskurve in rot dargestellt.

Tabelle 13: Polarisationskurve MEA 3 bei Umgebungsdruck

i	t / min	I_m / mA	I_{std} / mA	U / mV	U_{std} / mV
1	5	<i>Rampe</i>	—	—	—
2	5	11053.7	0.2	355	1
3	5	10054.2	0.2	390.4	1.1
4	5	7553.0	0.2	470	2
5	5	5049.79	0.12	549.6	0.8
6	5	2546.70	0.14	640	2
7	3	1005.17	0.02	734.7	1.1
8	3	755.17	0.02	752.1	0.8
9	3	504.91	0.02	775.0	0.8
10	3	250.66	0.02	807.5	0.9
11	1	000.43	0.02	884.2	1.1
12	5	<i>Rampe</i>	—	—	—

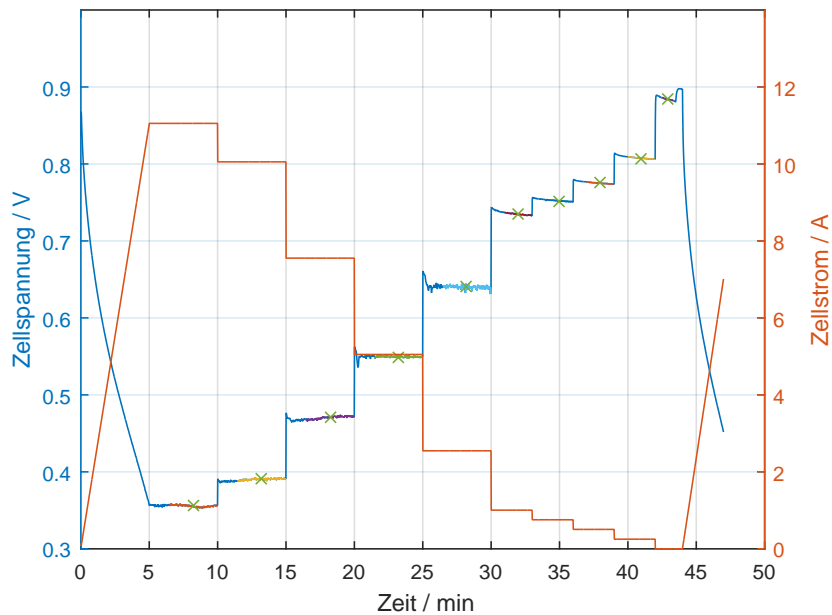


Abbildung 30: Zeitliche Aufnahme der Polarisationskurve bei Umgebungsdruck vgl. Tab. 13

Polarisationskurve 2 - Anodenüberdruck

Zur Zellvorbereitung wurde der Konditionierungszyklus laut Kapitel 5.3 für 20 Minuten durch-

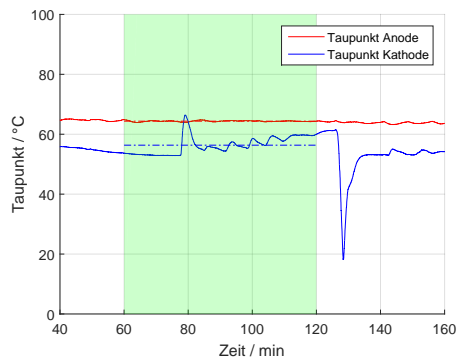
geführt, nachdem der Anodendruck von $p_{A_2} = 1$ bar und Kathodendruck von $p_{K_2} = 0.8$ bar erreicht wurde.

Die Gasfeuchte während der Aufnahme der Polarisationskurve wird in Abb. 31a dargestellt. Der Mittelwert der Kathodenfeuchtigkeit ist während der Aufnahme der Kennlinie 2 um 5 % zu hoch. Dies wird auf einen Tropfen zurückgeführt, der sich bei Minute 18 nach Versuchsbeginn in dem Gasbefeuchtungssystem gelöst haben dürfte und somit die relative Feuchtigkeit und den Taupunkt deutlich über den Sollwert anhub. In Abb. 31b wird der Verlauf des Anoden- bzw. Kathodendrucks während der Aufnahme der Polarisationskurve strichliert gezeigt.

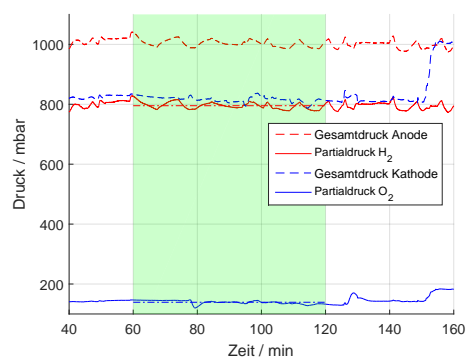
Für die Brennstoffzellenreaktion sind aber nur die Partialdrücke der Reaktionsgase H_2 und O_2 entscheidend. Durch die Gasbefeuchtung setzt sich das Anodengas laut dem Gesetz von Dalton aus den Partialdrücken des H_2 -Gases und des H_2O -Gases zusammen. Das Kathodengas hingegen ist ein Gemisch aus synthetischer Luft (21.0 % O_2) und gasförmigem Wasser. Eine Erhöhung der relativen Feuchtigkeit bedeutet eine Erhöhung des Partialdrucks des H_2O -Gases. Bleibt nun der Gesamtdruck des Gasgemisches stabil, während sich der Partialdruck des H_2O -Gases erhöht, sowie in Abb. 31 bei Minute 18 nach Testbeginn, muss damit ein Abfall des Partialdruckes des Reaktionsgases O_2 einhergehen.

Tabelle 14: Teststandbedingungen bei Aufnahme der Polarisationskurve 2

	Tp_{soll}	...	Solltaupunktstemperatur			
	Tp_{ist}	...	Taupunkt Mittelwert \pm Standardabweichung siehe Abb. 31a			
	φ_{80}	...	rel. Feuchtigkeit \pm Standardabweichung bei Zellsolltemperatur			
	p_{soll}	...	Solldruck über Atmosphärendruck			
	p_{ist}	...	Druck Mittelwert \pm Standardabweichung siehe Abb. 31b			
	p_i	...	Partialdruck $H_2 / O_2 \pm$ Standardabweichung			
	$Tp_{soll} / ^\circ C$	$Tp_{ist} / ^\circ C$	$\varphi_{80} / \%$	p_{soll} / mbar	p_{ist} / mbar	p_i / mbar
Anode	63.78	64.4 ± 0.2	51.4 ± 0.5	1000	1004 ± 11	795 ± 10
Kathode	52.87	56 ± 3	35 ± 5	800	817 ± 9	139 ± 6



(a) Zeitlicher Feuchtigkeitsverlauf



(b) Zeitlicher Druckverlauf

Abbildung 31: Teststandbedingungen bei Aufnahme der Polarisationskurve 2. Gezeigt wird die Wechselwirkung zwischen erhöhter momentaner Gasfeuchtigkeit und die dadurch verursachte Abnahme des Partialdrucks des Reaktivgases.

In Abb. 32 wird die Aufnahme der Polarisationskurve gezeigt. Die Zeitintervalle sowie die errechneten Mittelwerte werden in Abb. 15 wiedergegeben. Von besonderem Interesse ist hierbei der zweite Kennlinienpunkt. Bei Minute 18 stieg die relative Feuchtigkeit der Kathode sprunghaft um 20 % an bzw. fiel der Partialdruck von Sauerstoff um etwa 20 %, was eine instantane Potentialsteigerung bei galvanostatischen Betrieb von 16 A bewirkte. Eine mögliche Erklärung hierbei ist, dass die Membran bei 200 mbar Anodenüberdruck und Kathodensollfeuchtigkeit von $\varphi_{80} = 30$ % nicht ausreichend befeuchtet ist und eine Feuchtigkeitssteigerung eine Leistungsverbesserung hervorruft. Der Partialdruck von O_2 scheint hierbei keine limitierende Rolle zu spielen.

Tabelle 15: Polarisationskurve 2 bei $p_A = 1$ bar , $p_K = 0.8$ bar

i	...	Aufnahmepunkte			
t	...	Haltezeit			
I_m	...	Mittelwert Stromvorgabe			
I_{std}	...	Standardabweichung der Stromvorgabe			
U_m	...	Mittelwert Spannungsantwort			
U_{std}	...	Standardabweichung Spannungsantwort			
i	t	I_m / mA	I_{std} / mA	U / V	U_{std} / V
1	10	<i>Rampe</i>	—	—	—
2	5	17559.7	0.2	0.314	0.005
3	5	16058.0	0.3	0.37	0.02
4	5	15055.8	0.2	0.402	0.005
5	5	12553.3	0.2	0.464	0.005
6	5	10052.3	0.2	0.522	0.003
7	3	5048.94	0.14	0.642	0.002
8	3	2546.2	0.2	0.713	0.005
9	3	1005.02	0.03	0.789	0.007
10	3	755.05	0.02	0.805	0.001
11	3	504.82	0.02	0.824	0.001
12	3	250.64	0.01	0.849	0.001
13	3	0.43	0.02	0.900	0.002
14	5	<i>Rampe</i>	—	—	—

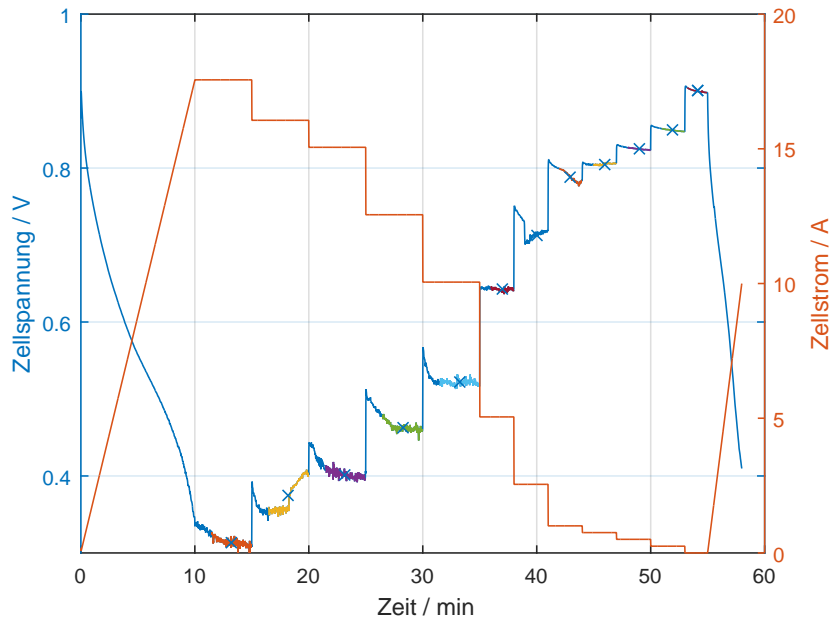


Abbildung 32: Zeitliche Aufnahme der Polarisationskurve unter Druckbedingungen $p_A = 1$ bar, $p_K = 0.8$ bar. Die Mittelungsbereiche der Spannung werden farblich gekennzeichnet und die Mittelwerte als Kreuze in der Abbildung wiedergegeben sowie in der Tab. 15 gezeigt.

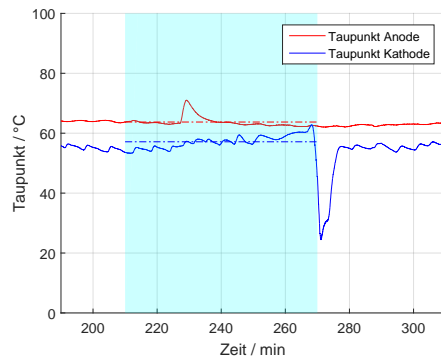
Polarisationskennlinie 3 bei gleichem Anoden- und Kathodendruck von 1 bar

Zur Zellvorbereitung wurde der Konditionierungszyklus laut Kapitel 5.3 für 20 Minuten durchgeführt, nachdem der Anodendruck von $p_{A_3} = 1$ bar und Kathodendruck von $p_{K_3} = 1$ bar erreicht wurde.

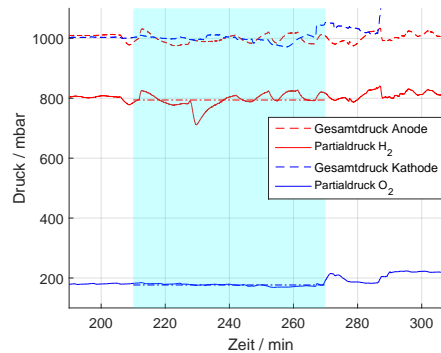
In Abb. 34 ist der Feuchtigkeitsverlauf der Gase während der Aufnahme der Polarisationskurve 3 (Cyan hinterlegt) dargestellt. Die relative Feuchtigkeit des Kathodengases weicht um 6 % vom Sollwert $\varphi_{80} = 30$ % ab. Dieser Umstand wird auf Flüssigwasserablagerungen innerhalb des „Conditioning Tanks“ zurückgeführt. Dieser Umstand machte es nötig im Anschluss an die Messung das Befeuchtungssystem kurzzeitig mit Trockengas zu spülen. Weiters ist ein spontaner Feuchtigkeitsanstieg des Anodengases um etwa 10 % zu erkennen, der auf einen Tropfen innerhalb des „Conditioning Tanks“ zurückgeführt wird. Die Partialdruckerhöhung des H_2O -Gases im Anodengas bewirkt einen Abfall des H_2 -Partialdruckes. Sonstige Druckschwankungen des Anodengases sind durch Nachregelung des „Back Pressure“-Nadelventils bedingt. Die Nachregelung ist notwendig, da für jeden Strompunkt der Gasfluss stöchiometrisch angepasst wurde. Druckregelungen wurden aber nur unmittelbar nach Einstellung eines neuen Strompunktes vorgenommen und haben daher keinen Einfluss auf den Mittelungsbereich der Kennlinie.

Tabelle 16: Teststandbedingungen bei Aufnahme der Polarisationskurve 3

	Tp_{soll}	...	Solltaupunktstemperatur			
	Tp_{ist}	...	Taupunkt Mittelwert \pm Standardabweichung siehe Abb. 33a			
	φ_{80}	...	rel. Feuchtigkeit \pm Standardabweichung bei Zellsolltemperatur			
	p_{soll}	...	Solldruck über Atmosphärendruck			
	p_{ist}	...	Druck Mittelwert \pm Standardabweichung siehe Abb. 33b			
	p_i	...	Partialdruck $H_2 / O_2 \pm$ Standardabweichung			
	$Tp_{soll} / ^\circ C$	$Tp_{ist} / ^\circ C$	$\varphi_{80} / \%$	p_{soll} / mbar	p_{ist} / mbar	p_i / mbar
Anode	63.78	63.7 ± 1.7	50 ± 3	1000	997 ± 14	$(79 \pm 2) \cdot 10^1$
Kathode	52.87	57 ± 2	36 ± 4	1000	1000 ± 14	176 ± 4



(a) Zeitlicher Feuchtigkeitsverlauf



(b) Zeitlicher Druckverlauf

Abbildung 33: Teststandbedingungen bei Aufnahme der Polarisationskurve 3. Gezeigt wird die Wechselwirkung zwischen erhöhter momentaner Anodengasfeuchtigkeit und die dadurch verursachte Abnahme des des Wasserstoffpartialdrucks bei Minute 230.

In Abb. 34 wird die Spannungsantwort der Brennstoffzelle auf die Stromvorgabe gezeigt. Messungen unter Druck- und Stöchiometrievorgaben machen eine Nachregelung des Nadelventils für jeden Strompunkt notwendig. Diese wurde unmittelbar nach Einstellen eines neuen Strompunktes durchgeführt. Die Auswirkungen der Druckregelung sind beispielsweise in den Potentialsprüngen bei Minute 15, 32, 36 und 41 zu sehen.

Der Potentialeinbruch bei Minute 21 ist allerdings auf die Erhöhung der relativen Feuchtigkeit im Anodengas zurückzuführen. Eine Mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist, dass sich die Brennstoffzelle bei beidseitigem Druck von 1000 mbar und Anodensollfeuchtigkeit $\varphi_{80} = 50 \%$ bereits in einem zu feuchten Zustand befindet. Eine plötzliche Erhöhung der relativen Feuchtigkeit könnte zu einer momentanen Flutung und Diffusionsbehinderung der Reaktivgase führen. Weiters begünstigt ein Partialdruckabfall von H_2 einen Potentialeinbruch.

Tabelle 17: Polarisationskurve bei Anodendruck von $p_A = 1$ bar und Kathodendruck von $p_K = 1$ bar.

i	...	Aufnahmepunkt
t	...	Haltezeit
I_m	...	Mittelwert Stromvorgabe
I_{std}	...	Standardabweichung der Stromvorgabe
U_m	...	Mittelwert Spannungsantwort
U_{std}	...	Standardabweichung Spannungsantwort

i	t	I_m / mA	I_{std} / mA	U / mV	U_{std} / mV
1	10	<i>Rampe</i>	—	—	—
2	5	18059.0	0.3	306	13
3	5	16056.0	0.2	387	5
4	5	15054.0	0.2	421	6
5	5	12551.0	0.2	492	9
6	5	10050.0	0.2	569	7
7	5	5047.8	0.2	682	8
8	3	2545.0	0.1	740	4
9	3	1005.10	0.02	806	2
10	3	755.07	0.03	808	2
11	3	250.63	0.01	858	1
12	3	0.43	0.01	906	2
13	5	<i>Rampe</i>	—	—	—

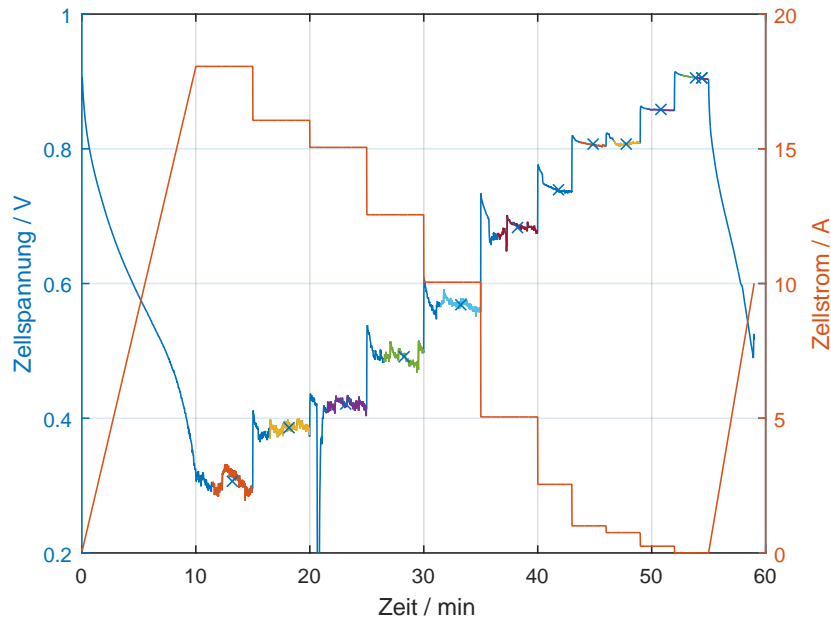


Abbildung 34: Zeitliche Aufnahme der Polarisationskurve unter Druckbedingungen $p_A = 1$ bar, $p_K = 1$ bar. Die Mittelungsbereiche der Spannung werden farblich gekennzeichnet und die Mittelwerte als Kreuze in der Abbildung wiedergegeben sowie in der Tab. 17 gezeigt.

Polarisationskurve 4 - Kathodenüberdruck

Zur Zellvorbereitung wurde der Konditionierungszyklus laut Kapitel 5.3 für 20 Minuten durchgeführt, nachdem der Anodendruck von $p_{A_3} = 1$ bar und Kathodendruck von $p_{K_3} = 1.2$ bar erreicht wurde.

Der Verlauf der relativen Feuchtigkeit und des Druckes während der Aufnahme der Polarisationskurve (blau hinterlegt) wird in Abb. 35 dargestellt und als Mittelwert in Tab. 18 zusammengefasst. Auch bei der Aufnahme der vierten Kennlinie war die Kathodenfeuchtigkeit im Mittel zu hoch, doch deutlich geringer im Vergleich zu Kennlinie 2 und 3.

Tabelle 18: Teststandbedingungen bei Aufnahme der Polarisationskurve 4

	$T_{p_{soll}}$...	Solltaupunktstemperatur			
	$T_{p_{ist}}$...	Taupunkt Mittelwert \pm Standardabweichung siehe Abb. 35a			
	φ_{80}	...	rel. Feuchtigkeit \pm Standardabweichung bei Zellsolltemperatur			
	p_{soll}	...	Solldruck			
	p_{ist}	...	Druck Mittelwert \pm Standardabweichung siehe Abb. 35b			
	p_i	...	Partialdruck $H_2 / O_2 \pm$ Standardabweichung			
	$T_{soll} / ^\circ\text{C}$	$T_{ist} / ^\circ\text{C}$	$\varphi_{80} / \%$	p_{soll} / mbar	p_{ist} / mbar	p_i / mbar
Anode	63.78	63.7 ± 0.4	49.8 ± 0.9	1000	$(101 \pm 2) \cdot 10^1$	$(81 \pm 2) \cdot 10^1$
Kathode	52.87	54 ± 3	31 ± 6	1200	$(120 \pm 2) \cdot 10^1$	223 ± 4

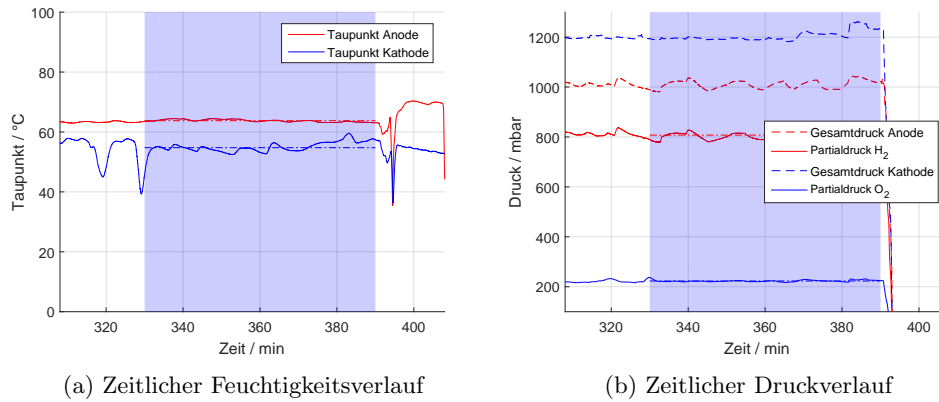


Abbildung 35: Teststandbedingungen bei der Aufnahme der Polarisationskurve 4. Das in blau hinterlegte Zeitintervall stellt die Aufnahmezeit der Kennlinie dar.

In Tab. 19 werden die Mittelwerte der Spannungsmessung und Strommessung zusammengefasst. In Abb. 36 ist im Vergleich zu Kennlinie 1,2 und 3 ein deutlich stärkeres Rauschverhalten zu erkennen. Dies spiegelt sich auch in der Standardabweichung des Spannungsmittelwertes in Tab. 19 wieder. Dies deutet auf Zellflutungsphänomene hin. Bemerkenswert hierbei ist, dass es bei im Vergleich zur Kennlinie 2 und 3 trockeneren Bedingungen zu deutlich stärkerer Zellflutung kommt. Dies legt die Vermutung nahe, dass die Druckdifferenz im direkten Zusammenhang mit Zellselbsteufung, Wasserrückdiffusion und Überschusswasseraustrag steht.

Tabelle 19: Polarisationskurve bei Anodendruck von $p_A = 1$ bar und Kathodendruck von $p_K = 1.2$ bar.

- i ... Aufnahmepunkt
- t ... Haltezeit
- I_m ... Mittelwert Stromvorgabe
- I_{std} ... Standardabweichung der Stromvorgabe
- U_m ... Mittelwert Spannungsantwort
- U_{std} ... Standardabweichung Spannungsantwort

i	t	I_m / mA	I_{std} / mA	U / V	U_{std} / V
1	10	Rampe	—	—	—
2	5	16058	1	0.22	0.02
3	5	15055	1	0.33	0.02
4	5	12553	1	0.44	0.02
5	5	10052	1	0.54	0.03
6	3	5048.3	0.1	0.695	0.005
7	3	2545.7	0.1	0.74	0.02
8	3	1005.3	0.1	0.82	0.02
9	3	755.23	0.02	0.8288	0.0009
10	3	504.96	0.02	0.8433	0.0011
11	1	0.44	0.02	0.914	0.003
12	5	Rampe	—	—	—

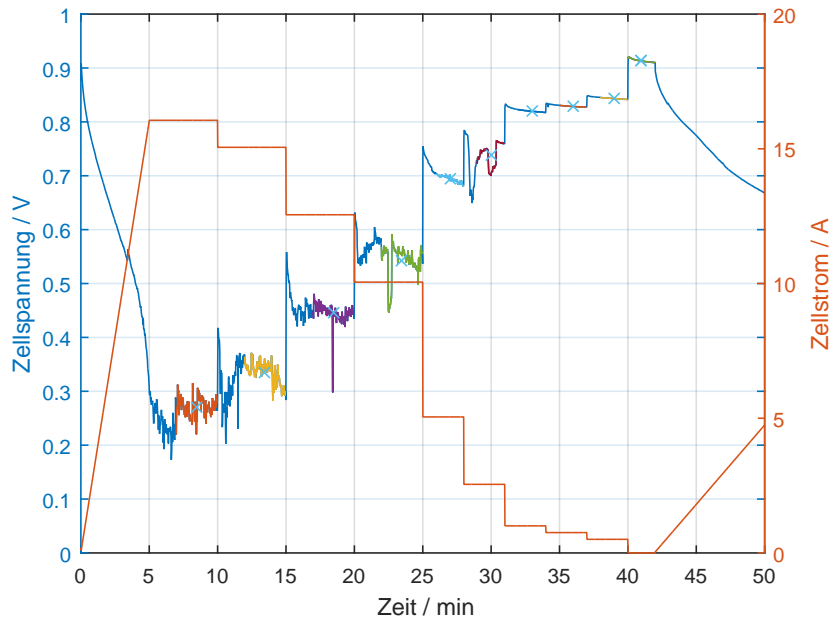


Abbildung 36: Zeitliche Aufnahme der Polarisationskurve unter Druckbedingungen $p_A = 1$ bar, $p_K = 1.2$ bar. Die Mittelungsbereiche der Spannung werden farblich gekennzeichnet und die Mittelwerte als Kreuze in der Abbildung wiedergegeben sowie in der Tab. 19 gezeigt.

Vergleich der Polarisationskennlinien bei unterschiedlichen Druckbedingungen

In Abb. 37 werden Polarisationskurven, welche bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen aufgenommen wurden, verglichen. Evident ist hierbei, dass sich ein erhöhter Druck positiv auf die Zellperformance auswirkt, da die Kennlinie, welche bei Umgebungsdruck aufgenommen wurde (in rot gehalten) einen deutlich niedrigeren Spannungsverlauf aufweist.

Die drei Kennlinien, welche bei einem Anodendruck von 1 bar aufgenommen wurden, weisen eine erhöhte OCV im Gegensatz zu jener bei Umgebungsdruck aufgenommenen Kennlinie auf. Dies lässt sich mit dem erhöhten Partialdruck der Reaktivgase und der sich damit erhöhten Spannung laut Nernstgleichung (siehe Gleichung 13) erklären.

Drucksteigerungen auf der Kathodenseite wirken sich bei niedrigen Stromstärken positiv auf die Zellperformance aus. Bei hohen Stromstärken und kathodenseitigem Überdruck bricht hingegen die Zellspannung früher ein als bei vergleichsweise niedrigeren Drücken ohne Druckdifferenz. Bei näherer Betrachtung des Verhaltens der Kennlinie fällt das Rauschverhalten in Abb. 36 bzw. die damit verbundene hohe Standardabweichung der Spannungswerte in Tab. 19 auf. Dieses Verhalten deutet auf eine Unterversorgung an Reaktivgasen hin, welches Aufgrund von zu hoher Gasfeuchte und Zellflutungsphänomenen verursacht sein könnte.

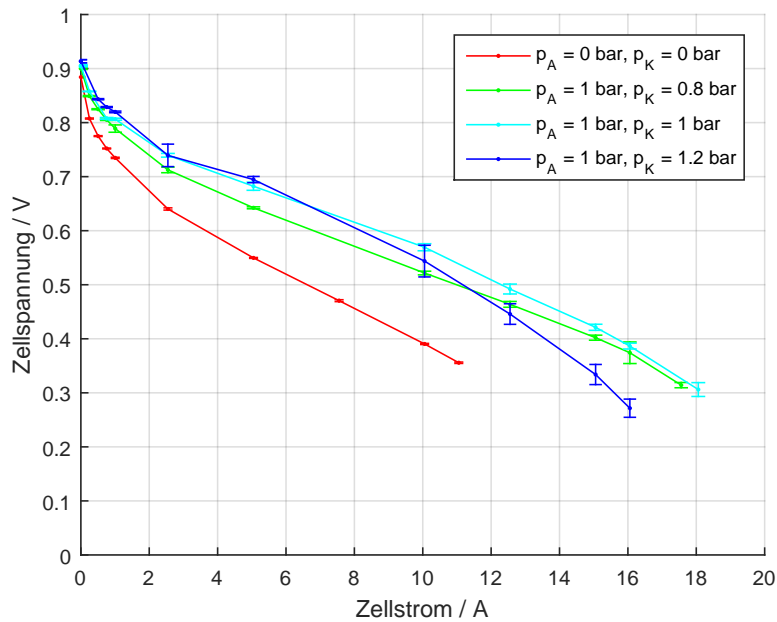


Abbildung 37: Vergleich der Polarisationskurve bei unterschiedlichen Drücken

5.4.4 Berechnung der Gasmenge in Abhängigkeit des Stöchiometriefaktors

Nach dem Faradayschen Gesetz ist die Gasmenge, welche bei der Brennstoffzellreaktion benötigt wird, proportional zum elektrischen Strom, der durch die Reaktion erzeugt wird.

- I ... Stromstärke
- \dot{Q} ... Ladungsfluss
- z_i ... Die Anzahl der ausgetauschten Elektronen pro Molekül: H_2 : 2, O_2 : 4
- F ... Faradaykonstante: $96485.332 \text{ As} \cdot \text{mol}^{-1}$ [10]

$$I = \dot{Q} = \dot{n} \cdot z_i \cdot F \quad [A] \quad (14)$$

$$\dot{n}_i = \frac{I}{z_i \cdot F} \quad [mol] \quad (15)$$

Wie in Kapitel 4.1 beschrieben wird, fordern die „Massflow-Controller“ den Eingabewert Normliter. Die Berechnung der Gasmenge in Normbedingungen unter Abhängigkeit des Zellstroms wird in Gleichung 17 und ?? für Wasserstoff bzw. synthetische Luft gezeigt:

- $V_{n \text{ H}_2}$... Normgasfluss für Wasserstoff
- $V_{n \text{ SA}}$... Normgasfluss für synthetische Luft
- T_n ... Normtemperatur: $T_n = 0 + 273.15 \text{ }^\circ \text{K}$
- p_n ... Normdruck: 101325 Pa (absolut Druck)
- R ... allgemeine Gaskonstante: $8.314462 \text{ 618 J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [10]

$$V_{n \text{ H}_2} = \frac{\dot{n}_{H_2} \cdot R \cdot T_n}{p_n \cdot 1000 \cdot 60} \quad [l \cdot \text{min}^{-1}] \quad (16)$$

$$\dot{V}_{n \text{ H}_2} = \frac{\dot{n}_{SA} \cdot R \cdot T_n}{p_n \cdot 1000 \cdot 60 \cdot \frac{1}{0.21}} \quad [\text{l} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (17)$$

Der stöchiometrische Fluss gewichtet den benötigten Gasfluss für die Stromproduktion einer Zelle mit dem stöchiometrie Faktor λ . Der stöchiometrie Faktor muss in der Regel größer als eins sein, um eine Zellunterversorgung oder „dead-end“ Betrieb zu vermeiden. Wie später gezeigt wird, kann dieser vor allem kathodenseitig zur Regelung des Wasserhaushalts verwendet werden.

$$\dot{V}_\lambda = \lambda \cdot \dot{V}_n \quad [\text{l} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (18)$$

5.4.5 Berechnung der Abgasfeuchtigkeit des Kathodengases

Wie in Kapitel 2.3 bereits vorgestellt, weist ein Rauschverhalten bei Aufnahme der IU-Kennlinie auf Zellflutungsphänomene hin.

Die in Abb. 37 gezeigten Polarisationskurven wurden unter stöchiometrischen Bedingungen aufgenommen. Allerdings wurde, um einen „dead-end“-Betrieb unter Druck zu vermeiden, eine Konstante von $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ zum stöchiometrischen Gasfluss addiert. Dies ermöglichte es, auch in Bereichen geringer Stromstärke (unter $0.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) stöchiometrisch zu messen.

Berechnung der Reaktivgasflussraten für Drucktest der kommerziellen Membran:

\dot{V}_{ges}	...	Gesamtfluss	
$\dot{V}(I)$...	Benötigte Gasmenge als Funktion der Stromstärke	
λ	...	Stöchiometrie	

$$\dot{V}_{ges} = \dot{V}(I) \cdot \lambda + 0.050 \quad \text{Normliter} \cdot \text{min}^{-1} \quad (19)$$

In Abb. 38 sind die Stöchiometrieverläufe der Polarisationskurven aus Abb. 37 dargestellt.

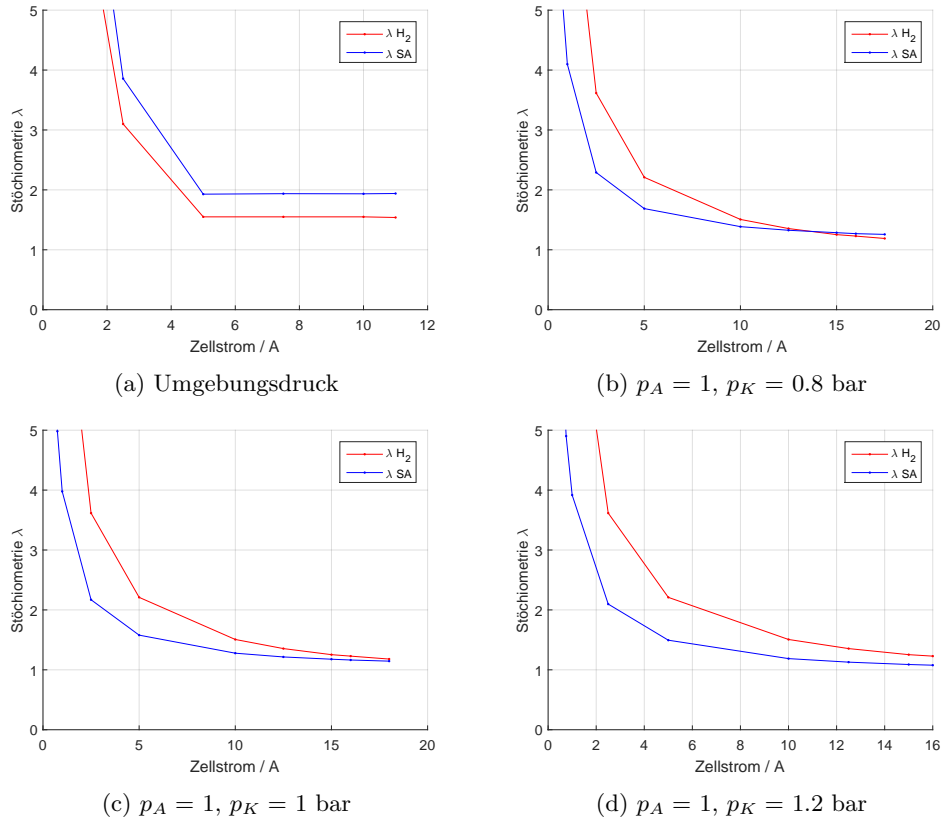


Abbildung 38: Verlauf der Stöchiometrien während der Aufnahme der Polarisationskurven in Abb. 37 unter unterschiedlichen Druckbedingungen.

Die erzeugte Wassermenge $\dot{m}_{H_2O}(I)$ kann mit Formeln 20 und 21 berechnet werden.

$$\dot{n}_{H_2O}(I) = \frac{I \cdot 60}{2 \cdot F} \quad \text{mol} \cdot \text{min}^{-1} \quad (20)$$

$$\dot{m}_{H_2O}(I) = \dot{n}_{H_2O} \cdot 18.01528 \quad \text{g} \cdot \text{min}^{-1} \quad (21)$$

Weiters wird anhand der „Bubble-Humidifier“ in Abhängigkeit der Gasmenge und des eingestellten Taupunktes die Wassermasse $\dot{m}_{Befeuchter}$ in das System eingebracht.

$$\dot{m}_{Befeuchter} = f_{abs} \cdot \dot{V}_{SA} \cdot \frac{1}{1 - \frac{f_{abs} \cdot R_W \cdot T}{p}} \quad \text{g} \cdot \text{min}^{-1}$$

Im stationären Fall (die Membran wird als gesättigt gedacht und kann weder Wasser aufnehmen noch abgeben) ergibt sich die absolute Feuchtigkeit des Kathodenabgases zu folgendem Ausdruck¹².

$$f_{abs} = \frac{(\dot{m}_{Befeuchter} + \dot{m}_{H_2O}) \cdot 1000}{\dot{V}_{SA}(p, T) - \dot{V}_{verbraucht}(p, T) + \dot{V}_{H_2O}(p, T)} \quad \text{mg} \cdot \text{l}^{-1} \quad (22)$$

$\dot{V}_{verbraucht}$ stellt hierbei das Volumen an Sauerstoff, welches durch die Reaktion verbraucht

¹²Diffusionsphänomene innerhalb der Membran werden vernachlässigt.

wird bei gegebener Zelltemperatur und Zelldruck dar. \dot{V}_{H_2O} beschreibt das Volumen, welches der eingebrachte und erzeugte Wasserdampf bei Zelltemperatur und -druck einnehmen.

Aus der absoluten Feuchtigkeit kann die relative Feuchtigkeit des Zellabgases berechnet werden. Hierzu wird die maximale absolute Feuchtigkeit f_{max} bei gegebener Temperatur mittels Magnusgleichung und idealer Gasgleichung¹³ genähert.

$$\varphi_{Abgas} = \frac{f_{abs}}{f_{max}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (23)$$

In Abb. 39 wird die relative Feuchtigkeit des Kathodenabgases dargestellt. Dieses einfache Modell berücksichtigt nicht, dass durch Diffusion Wasser von der Kathodenseite auf die Anodenseite transportiert wird und durch das überschüssige Anodengas aus der Zelle gelangt. Trotzdem sieht man deutlich, dass bei Umgebungsdruck und niedrigen Stromstärken keine Zellflutungsphänomene zu erwarten sind. Bei näherer Betrachtung der Gleichung 22 wird die Rolle des Drucks im Zusammenhang mit dem Feuchtigkeitsaustrag aus der Zelle erkennbar. Mit steigendem Druck und bei gleichbleibender Stromstärke, also gleicher erzeugter Wassermasse, sinkt das Volumen an synthetischer Luft (\dot{V}_{SA}) und die absolute, sowie die relative Feuchtigkeit des Abgases steigen. Unter höherem Druck sinkt also der Wasserabtransport in der Gasphase aus der Zelle.

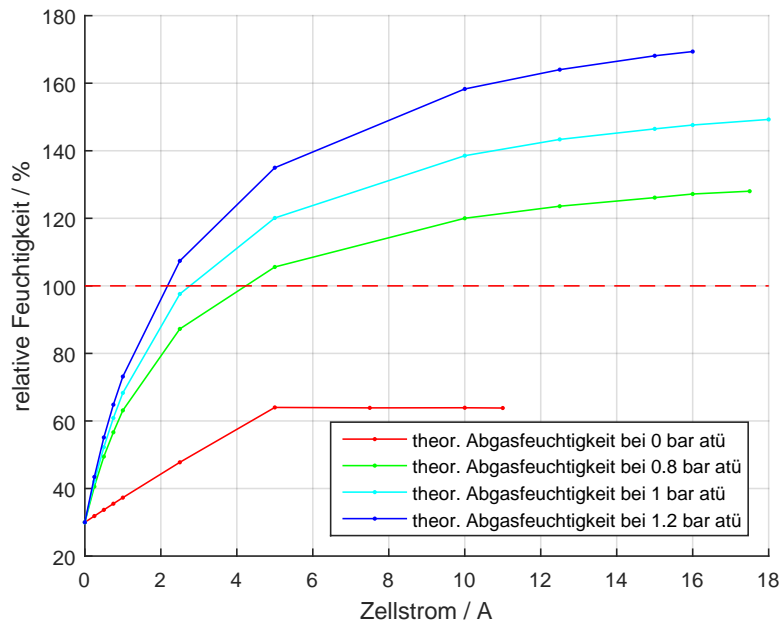


Abbildung 39: Vergleich der berechneten relativen Feuchtigkeit der Kathodenabgase. Zur Berechnung wurden die Gasflüsse aus Abb.38 und die entsprechenden Stromstärken aus Abb. 37 herangezogen.

Gasfeuchte über 100 % ist hierbei als flüssiges Wasser zu interpretieren. Die Wassermenge kann mit Hilfe der Formeln 32 und 22 berechnet werden.

¹³Siehe Kapitel 4.3

Die Ergebnisse dieses einfachen Modells stimmen sehr gut mit den gemessenen Kennlinien überein. Man erkennt sehr deutlich, dass die Drucksteigerung des Anodengases bei gleichbleibenden Befeuchter- und Stöchiometriebedingungen eine Steigerung der relativen Feuchtigkeit des Abgases über 100 % und die damit verbundene Kondensation des Wasserdampfs bewirkt. Wassertropfen, welche sich nun durch den Meander des Flowfields bewegen bzw. die GDL verstopfen verursachen einen instabilen Zellbetrieb.

5.5 Versuche an Membran II

5.5.1 Charakterisierung der Membran

Es wurde eine am Institut hergestellte Membran in den Teststand verbaut.¹⁴

Eigenschaften der Membran:

- Membran: Nafion 212 [34]
 - Dicke: 50.8 μm
 - ¹⁵Hydrogen Crossover Fluss: $\dot{V} < 0.02 \text{ ml} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$
 - Hydrogen Crossover Strom: $I_{\text{crossover}} < 1.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
- Fläche:
 - aktive Fläche: (5.0 x 5.0) cm
 - Gesamtfläche: (7.0 x 7.0) cm
- Katalysator:
 - Anode: 0.05 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ PtC (20%)
 - Kathode: 0.125 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ PtC (40%)
- Gas Diffusionsschicht:
 - Anode: Sigracet GDL 35 [35]
 - Kathode: Sigracet GDL 35
 - Dicke: (325 \pm 1) μm
 - Elektrischer Widerstand: $< 15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$

Die Aktivierung der Zelle wurde für 2 Stunden laut Kapitel 5.2 durchgeführt. Anschließend wurde, um die MEA 4 zu charakterisieren und auf Beschädigungen zu untersuchen, ein Zyklovoltammogramm aufgenommen und ein „Hydrogen Crossover Test“ durchgeführt.

Das Zyklovoltammogramm kann in Abb. 40a eingesehen werden, wobei die Erhebung im Spannungsbereich zwischen 0.13 und 0.3 im positiven Abschnitt der Kurve der adsorbierten Ladungsmenge an der aktiven Katalysatoroberfläche entspricht.

¹⁴Die CCM wurde aus kommerziellen Materialien durch Spraycoating von Max Grandi hergestellt.

¹⁵Umrechnung im Anhang, siehe Kapitel 7.1

In Abb. 40b wird die Leckstromdichte bei unterschiedlichen Anodendruckbedingungen dargestellt, wobei der Maximalwert gut mit den von dem Hersteller angegebenen Daten von $I_{xover} < 1.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ übereinstimmt. Die Membran wurde somit im Herstellungsprozess nicht beschädigt.

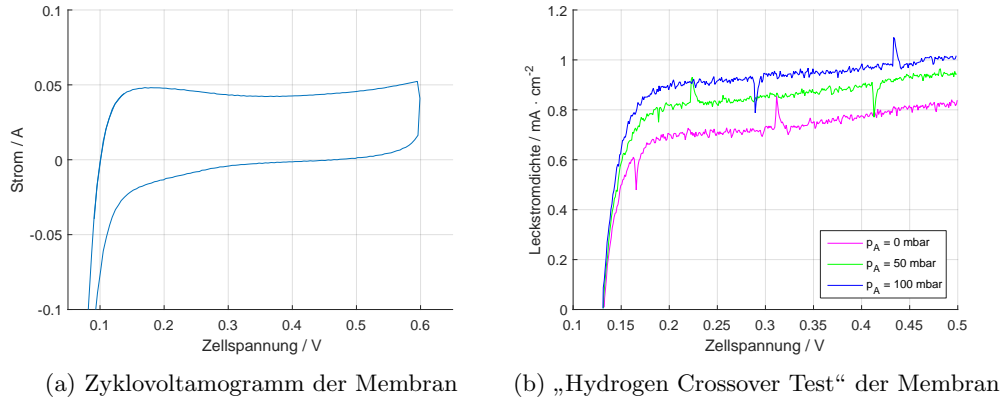


Abbildung 40: Charakterisierungsversuche der Membran

5.5.2 Temperaturvariationen

Um den Einfluss der Zelltemperatur auf die Zellperformance zu testen, wurden 3 Polarisationskurven bei verschiedenen Zelltemperaturen aufgenommen. Hierzu wurde die Zelle bei Umgebungsdruck stöchiometrisch betrieben. Die Temperatur der „Bubble-Humidifier“ wurde über die Versuchsreihe hinweg konstant bei $T_{p_A} = 64 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $T_{p_K} = 53 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Diese Einstellungen resultieren bei einer Zelltemperatur von $80 \text{ }^\circ\text{C}$ in den vom JRC¹⁶ empfohlenen Feuchtigkeitseinstellungen von $\varphi_{80_A} = 50 \text{ } \%$ bzw. $\varphi_{80_K} = 30 \text{ } \%$. Wird hingegen die Zelltemperatur verändert, so verändert sich auch die relative Feuchtigkeit der Reaktivgase entsprechend. Die relativen Feuchtigkeiten, sowie andere Testparameter werden in Tab. 20, 22 und 24 wiedergegeben.

Tabelle 20: Teststandeinstellungen für $65 \text{ }^\circ\text{C}$ Versuch

G	...	Gas
T_p	...	Taupunkt
φ_{65}	...	relative Feuchtigkeit bei Zelltemperatur von $65 \text{ }^\circ\text{C}$
λ	...	Stöchiometrie
p	...	Druck der Reaktivgase

	G	$T_p / \text{ }^\circ\text{C}$	$\varphi_{65} / \%$	λ	$p / \text{ mbar}$
Anode	H_2	64 ± 1	95 ± 5	1.6	0
Kathode	SA	53 ± 1	57 ± 2	1.9	0

¹⁶European Joint Research Center

Tabelle 21: Polarisationskurve bei 65°C

i	...	Aufnahmepunkte
t	...	Haltezeit
I_m	...	Mittelwert Stromvorgabe
I_{std}	...	Standardabweichung der Stromvorgabe
U_m	...	Mittelwert Spannungsantwort
U_{std}	...	Standardabweichung Spannungsantwort

i	t	I_m / mA	I_{std} / mA	U / V	U_{std} / V
1	10	Rampe	—	—	—
2	5	20976	1	0.304	0.006
3	5	17477	1	0.368	0.002
4	5	14975	1	0.430	0.003
5	5	12475	1	0.485	0.003
6	5	9975.8	0.1	0.532	0.003
7	3	7476.2	0.1	0.578	0.002
8	3	4975.6	0.1	0.634	0.002
9	3	2475.4	0.1	0.715	0.002
10	3	997.51	0.02	0.770	0.002
11	3	747.62	0.01	0.779	0.001
12	3	497.57	0.01	0.794	0.001
13	1	-0.241	0.001	0.912	0.001
14	5	Rampe	—	—	—

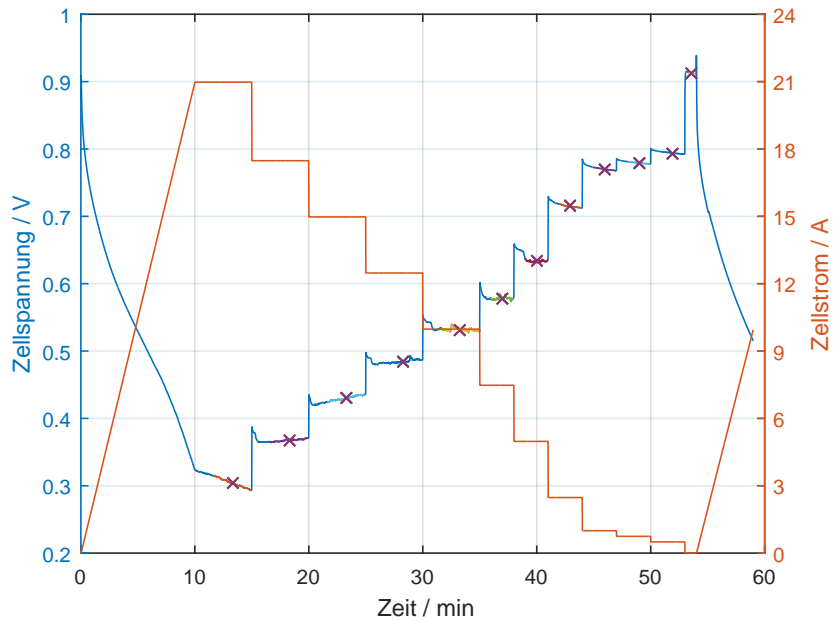


Abbildung 41: Zeitliche Aufnahme der Polarisationskurve bei 65 °C und Umgebungsdruck (siehe Tab. 21).

Tabelle 22: Teststandeinstellungen für 70 °C Versuch

G	...	Gas
T_p	...	Taupunkt
φ_{70}	...	relative Feuchtigkeit bei Zelltemperatur von 70 °C
λ	...	Stöchiometrie
p	...	Druck der Reaktivgase

	G	$T_p / ^\circ\text{C}$	$\varphi_{70} / \%$	λ	p / mbar
Anode	H_2	64 ± 1	77 ± 4	1.6	0
Kathode	SA	53 ± 1	46 ± 3	1.9	0

Tabelle 23: Polarisationskurve bei 70°C

i	...	Aufnahmepunkte
t	...	Haltezeit
I_m	...	Mittelwert Stromvorgabe
I_{std}	...	Standardabweichung der Stromvorgabe
U_m	...	Mittelwert Spannungsantwort
U_{std}	...	Standardabweichung Spannungsantwort

i	t	I_m / mA	I_{std} / mA	U / V	U_{std} / V
1	5	<i>Rampe</i>	—	—	—
2	5	15974	1	0.388	0.004
3	5	13972	1	0.420	0.001
4	5	11972	1	0.4626	0.0006
5	5	9973.4	0.3	0.511	0.001
6	3	7474.0	0.2	0.5733	0.0008
7	3	4974.7	0.2	0.638	0.001
8	3	2473.5	0.2	0.718	0.001
9	3	997.32	0.07	0.776	0.002
10	3	497.49	0.04	0.806	0.001
11	1	-0.26	0.01	0.917	0.002
12	5	<i>Rampe</i>	—	—	—

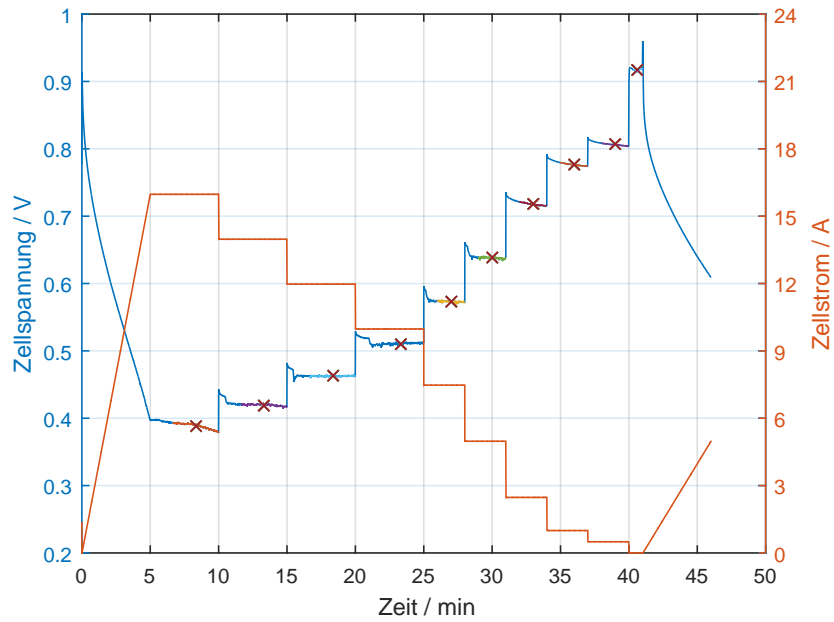


Abbildung 42: Zeitliche Aufnahme der Polarisationskurve bei 70 °C und Umgebungsdruck vgl. Tab. 22

Tabelle 24: Teststandeinstellungen für 80 °C Versuch

G ... Gas
 T_p ... Taupunkt
 φ_{80} ... relative Feuchtigkeit bei Zelltemperatur von 80 °C
 λ ... Stöchiometrie
 p ... Druck der Reaktivgase

	G	$T_p / ^\circ\text{C}$	$\varphi_{80} / \%$	λ	p / mbar
Anode	H_2	64 ± 1	50 ± 2	1.6	0
Kathode	SA	53 ± 1	30 ± 1	1.9	0

Tabelle 25: Polarisationskurve bei 80°C

i ... Aufnahmepunkte
t ... Haltezeit
 I_m ... Mittelwert Stromvorgabe
 I_{std} ... Standardabweichung der Stromvorgabe
 U_m ... Mittelwert Spannungsantwort
 U_{std} ... Standardabweichung Spannungsantwort

i	t	I_m / mA	I_{std} / mA	U / V	U_{std} / V
1	5	Rampe	—	—	—
2	5	11977	1	0.326	0.004
3	5	9978.8	0.3	0.397	0.001
4	5	7978.5	0.2	0.4678	0.0006
5	5	5978.2	0.2	0.542	0.001
6	5	3976.8	0.2	0.612	0.002
7	5	1974.9	0.1	0.700	0.001
8	5	997.64	0.03	0.756	0.002
9	5	497.64	0.02	0.7946	0.0013
10	5	-0.235	0.003	0.9174	0.0011
11	5	Rampe	—	—	—

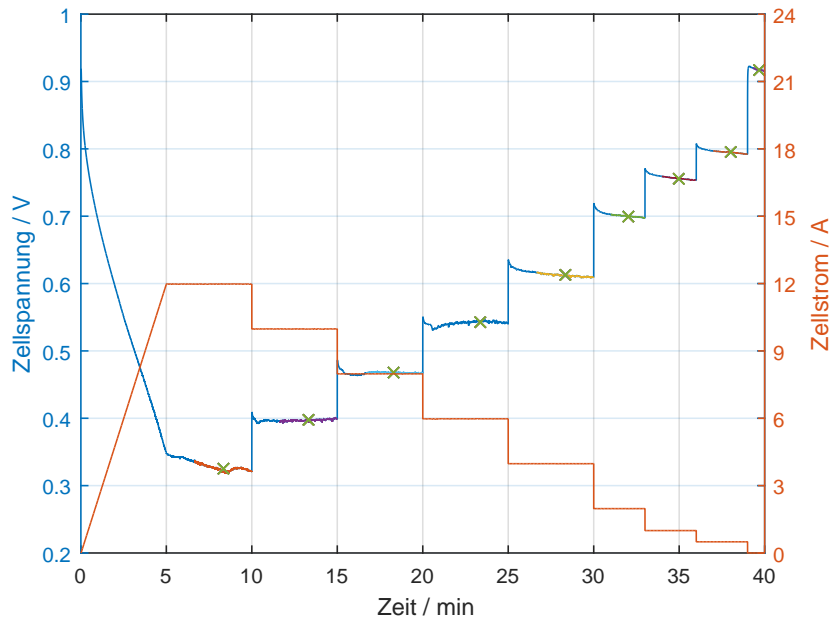


Abbildung 43: Zeitliche Aufnahme der Polarisationskurve bei 80 °C

In Abb. 44 werden die Kennlinien der Zelle bei unterschiedlichen Zelltemperaturen und der sich daraus resultierenden unterschiedlichen relativen Feuchtigkeiten der Reaktivgase verglichen. Der auf den ersten Eindruck hin entstehende Zusammenhang, dass höhere Betriebstemperatu-

ren eine schlechtere Zellperformance bewirken, ist im Allgemeinen falsch. Erst bei genauerer Analyse der Betriebsbedingungen wird klar, dass die in Abb. 44 gezeigte Performancesteigerung auf die Erhöhung der relativen Feuchtigkeit der Gase in der Zelle zurückzuführen ist. In Abb. 45 wird die relative Feuchtigkeit entlang des Kathodengasmeanders für die unterschiedlichen Zelltemperaturen gezeigt. Am Meandereingang ist die Gasfeuchte durch das Befeuchtungssystem vorgegeben. Durch das entstehende Wasser und den Verbrauch der Reaktivgase, nimmt die Gasfeuchte entlang des Kathodenmeanders zu. In Abb. 45 wird die relative Feuchtigkeit aus den Stöchiometrie-, Eingangsfeuchte- und Zelltemperaturdaten berechnet. Hierbei wird von einer homogenen Stromdichteverteilung über die Zelle ausgegangen.

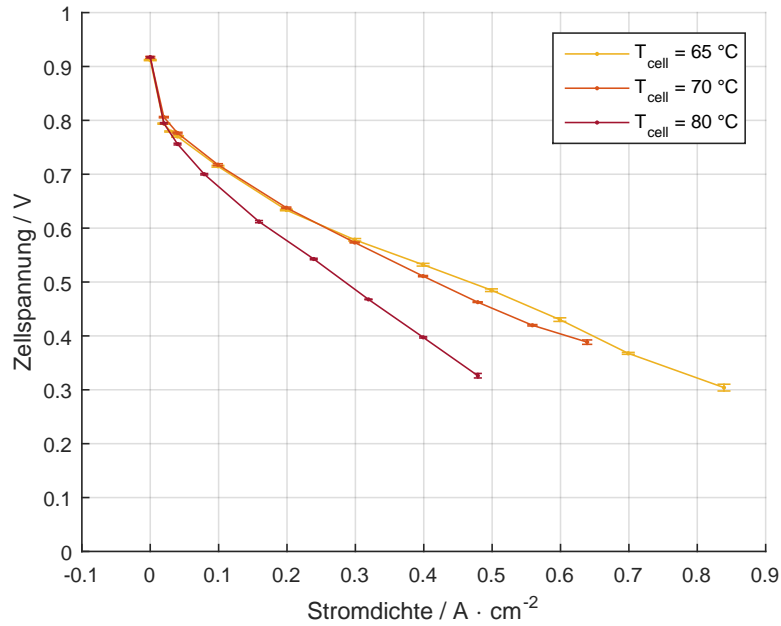


Abbildung 44: Vergleich der Polarisationskennlinien bei unterschiedlichen Temperaturen und relativen Feuchtigkeiten

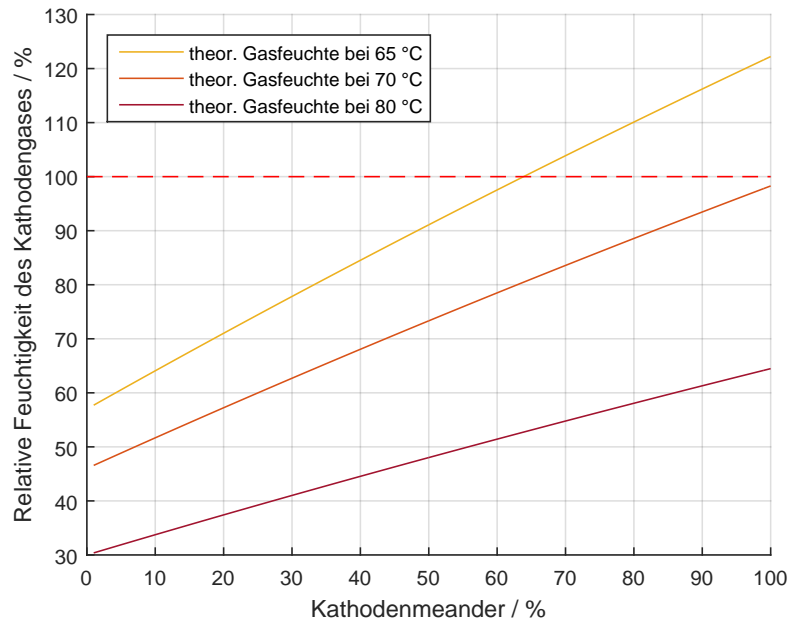


Abbildung 45: Vergleich der Verläufe der relativen Gasfeuchten entlang des Kathodenmeanders. Es wird eine uniforme Stromverteilung über die Fläche der Membran gedacht. Diffusionsphänomene innerhalb der Membran werden vernachlässigt.

Gasfeuchte über 100 % ist hierbei als flüssiges Wasser zu interpretieren. Die Wassermenge kann mit Hilfe der Formeln 32 und 22 berechnet werden.

Die in Abb. 45 dargestellten Gasfeuchtebedingungen erklären die unterschiedliche Performance der Zellen bei Variation der Betriebstemperatur. Von besonderem Interesse ist hierbei der Feuchteverlauf bei 65 °C Zelltemperatur, der bei etwa 75 % des Kathodenmeanders vollständige Sättigung erreicht. Dies bedeutet, dass in 25 % der Zellfläche die Bildung von Flüssigwasser möglich ist. In Abb. 44 ergibt sich durch diesen Umstand aber keinerlei Leistungsverlust.

5.6 Einfluss der Betriebsparameter einer Brennstoffzelle auf die Gasfeuchte

Die Beobachtungen in Abb. 39 und 44 verdeutlichen die Rolle der relativen Feuchtigkeit der Gase im Zusammenhang mit der Zellperformance. Die relative Feuchtigkeit der Reaktivgase hängt aber nicht nur von der Einstellung des Befeuchtungssystems ab. Viel mehr ist sie eine Funktion der Stöchiometrie λ , der Zelltemperatur T_{Zelle} , der Drücke p_A und p_K und der Position im Flowfieldmeander.

Es wurde ein Simulationsprogramm geschrieben, um den Zusammenhang der Einflussgrößen zu verdeutlichen und bereits vor einer Messung abschätzen zu können. In Abb. 46 werden verschiedene Kombinationen der Betriebsparameter und deren Einfluss auf den Feuchteverlauf innerhalb der Zelle gezeigt.

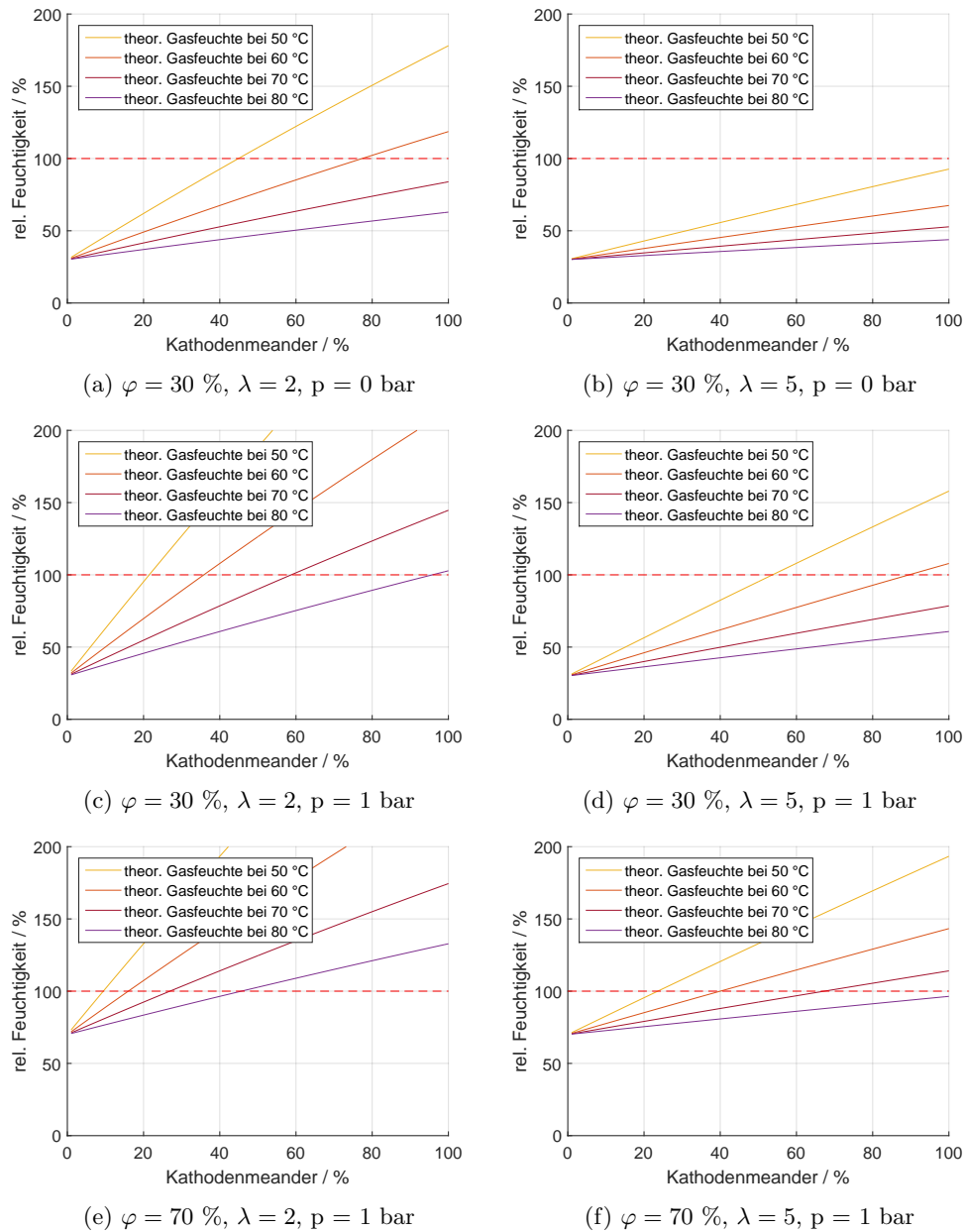


Abbildung 46: Vergleich unterschiedlicher Einflussgrößen auf den Feuchtegehalt entlang des Kathodenmeanders in einer Brennstoffzelle

Gasfeuchte über 100 % in Abb. 46 ist hierbei als flüssiges Wasser zu interpretieren. Die Wassermenge kann mit Hilfe der Formeln 32 und 22 berechnet werden.

Der erste Parameter φ beschreibt die Eingangsfeuchte des Anodengas. Durch den Vergleich der Abb. 46d und 46f wird der Einfluss auf den Feuchteverlauf durch die Eingangsfeuchte deutlich. Eine Steigerung der relativen Feuchtigkeit am Eingang der Zelle führt zu beinahe zur Parallelverschiebung der Gasfeuchte entlang des gesamten Meanders. Die Änderung der Steigung im Feuchtegehalt ist hierbei kaum merklich.

Ändert man die Stöchiometrie des Kathodengases verändert sich vor allem die Steigung des Feuchteverlaufs entlang des Meanders. Dies ist besonders gut im Vergleich der Abb. 46a und 46b ersichtlich. Durch eine Erhöhung der Stöchiometrie erhöht sich der Gasfluss durch die Zelle und der Einfluss der Selbstbefeuchtung wird schwächer. Erhöht man im Gegensatz dazu den Druck innerhalb der Zelle nimmt der Einfluss der Selbstbefeuchtung und damit die Steigung der Feuchte entlang des Meanders zu. Dieser Zusammenhang wird beim Vergleich der Abb. 46a mit 46c klar ersichtlich.

Vergleicht man hingegen Abb. 46a und 46d so stellt man fest, dass kaum ein Unterschied gegeben ist, obwohl sich die Betriebsbedingungen deutlich unterscheiden. Dieser Umstand zeigt, dass sich eine Druckerhöhung durch Erhöhung der Stöchiometrie kompensieren lässt und somit gegebenenfalls eine Flutung der Zelle vermieden werden kann.

Die Berechnungsgrundlage der Abb. 46 wird in Formel 24 - 32 dargestellt bzw. das Simulationsprogramm im Anhang angeführt.

I	...	Zellstrom
M_{H_2O}	...	Molmasse Wasser: $18.01528 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ [21]
F	...	Faradaykonstante: $96485.332 \text{ As} \cdot \text{mol}^{-1}$ [10]
R	...	allgemeine Gaskonstante: $8.314462 \text{ 618 J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [10]
R_w	...	spezifische Gaskonstante für Wasser: $0.461526 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [21]
Δp_{SA}	...	Druck über Atmosphärendruck der synthetischen Luft
p	...	Umgebungsdruck
T_{Zelle}	...	Zelltemperatur
φ_{SA}	...	Relative Feuchtigkeit der synthetischen Luft

Erzeugte Wassermasse innerhalb der Zelle als Funktion des Stroms:

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{I}{2 \cdot F} \cdot M_{H_2O} \cdot 60 \cdot 10^3 \quad [\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (24)$$

Verbrauchte Gasmenge an Sauerstoff:

$$\dot{V}_{O_2 \text{ verbraucht}} = \frac{I \cdot R \cdot T_{Zelle}}{(p + \Delta p_{SA}) \cdot 4 \cdot F} \cdot 60 \quad [\text{l} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (25)$$

Sättigungsdampfdruck von Wasser als Funktion der Temperatur: ¹⁷

$$e_w = \text{magnus}(T_{\text{Celsius}}) \quad [\text{hPa}] \quad (26)$$

Maximale absolute Feuchtigkeit als Funktion der Temperatur:

$$f_{max} = \frac{e_w \cdot 100}{R_w \cdot T_{Zelle}} \quad [\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}] \quad (27)$$

Wassermasse, die durch die „Bubble-Humidifier“ in die Zelle eingebracht wird:

¹⁷siehe Kapitel 4.3 Feuchtemessung

$$\dot{m}_{SA \text{ Befeuchter}} = f_{max} \cdot \varphi_{SA} \cdot (\dot{V}_{SA} + \dot{V}_{H_2O \text{ Befeuchter}}) \quad [\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (28)$$

Wassermasse im Abgas:

$$\dot{m}_{H_2O \text{ Abgas}} = \dot{m}_{SA \text{ Befeuchter}} + \dot{m}_{H_2O} \quad [\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}] \quad (29)$$

Volumen der Wassermasse im Abgas:

$$\dot{V}_{H_2O \text{ Abgas}} = \frac{\dot{m}_{H_2O \text{ Abgas}} \cdot R_w \cdot T(i)}{(p + \Delta p_{SA})} \quad [l] \quad (30)$$

Absoluten Feuchtigkeit im Abgas:

$$f_{Abgas} = \frac{\dot{m}_{H_2O \text{ Abgas}}}{\dot{V}_{SA} - \dot{V}_{O_2 \text{ verbraucht}} + \dot{V}_{H_2O \text{ Abgas}}} \quad [\text{mg} \cdot l^{-1}] \quad (31)$$

Relative Feuchtigkeit im Abgas:

$$\varphi = \frac{f_{Abgas}}{f_{max}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (32)$$

Mithilfe des Simulationsprogrammes wurden Parameter für den Zellbetrieb gefunden, bei denen sich der Sättigungspunkt der Gasfeuchte in etwa in der Mitte des Meanders befindet, um eine möglichst gleichmäßige Stromverteilung zu erhalten. In Abb. 47 werden drei mögliche Betriebsbedingungen dargestellt. Die mittlere Betriebsbedingung wurde umgesetzt, da sie den Kompromiss zwischen möglichst flacher Feuchteverteilung und niedriger Stöchiometrie darstellt.

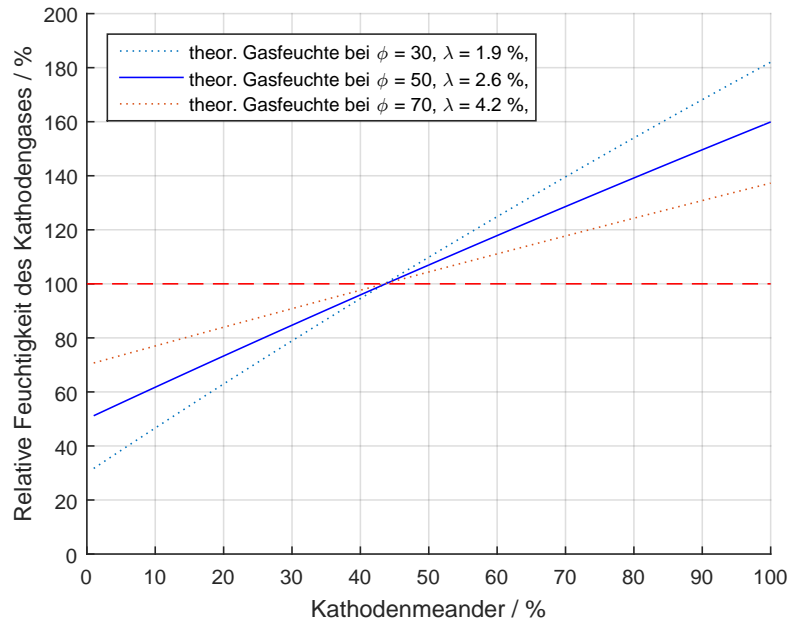


Abbildung 47: Ermittlung optimierter Betriebsparameter für die Brennstoffzelle

Gasfeuchte über 100 % ist hierbei als flüssiges Wasser zu interpretieren. Die Wassermenge

kann mit Hilfe der Formeln 32 und 22 berechnet werden.

5.7 Zellbetrieb unter optimierten Bedingungen

Die Zelle wurde stöchiometrisch betrieben, während der Gasdruck langsam gesteigert wurde. Die Stöchiometrie wurde hierbei so angepasst, dass sich am Kathodenausgang konstant eine theoretische Abgasfeuchte von etwa 160 % einstellte (Die Gasfeuchte über 100 % kondensiert als flüssiges Wasser aus). Mit dieser Methode konnte eine maximale Stromstärke von 38 A erreicht werden. Ab dieser verhinderte die obere Leistungsgrenze des Potentiostaten ein weiteres steigern der Stromstärke.

In Tab. 26 werden die Daten zur in Abb. 48 und Abb. 49 dargestellten Polarisationskurve gezeigt. Der stabile Verlauf und die geringe Standardabweichung der Spannungsmittelwerte deuten darauf hin, dass der Zellbetrieb nicht durch Flutungsphänomene behindert wird.

Tabelle 26: Polarisationskurve bei optimierten Parametern

i	t	I_m / mA	I_{std} / mA	U / V	U_{std} / V
1	5	<i>Rampe</i>	–	–	–
2	5	33967	1	0.351	0.002
3	5	29969	1	0.4094	0.0009
4	5	24968	1	0.487	0.002
5	5	19969	1	0.556	0.003
6	5	14970	1	0.619	0.001
7	5	9971.9	0.4	0.680	0.002
8	5	7473.9	0.2	0.710	0.002
9	5	4973.8	0.2	0.742	0.004
10	5	2474.1	0.2	0.782	0.002
11	3	997.33	0.03	0.827	0.001
12	3	497.43	0.02	0.849	0.001
13	3	0.20	0.09	0.93	0.02

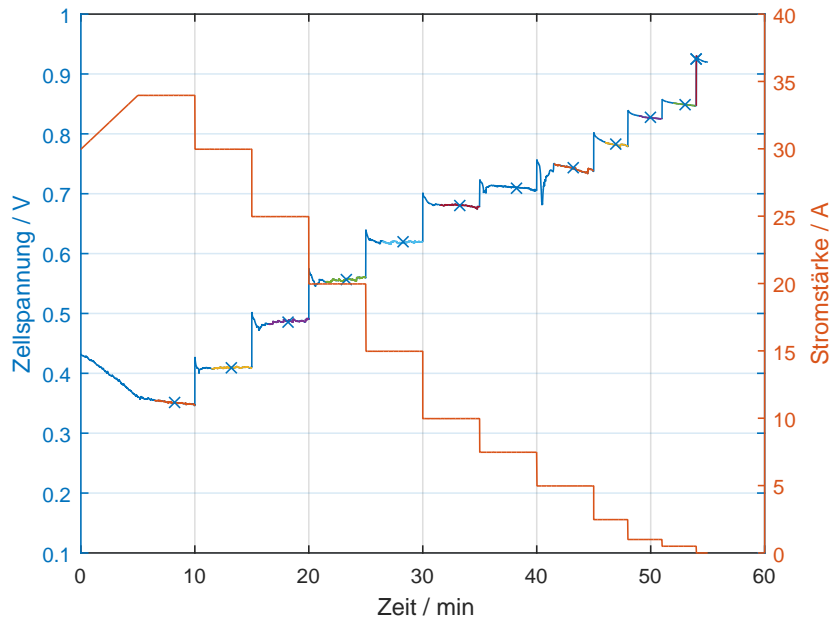


Abbildung 48: Zeitliche Aufnahme der Polarisationskurve bei 70 °C und 1.5 bar mit $\lambda = 2.6$

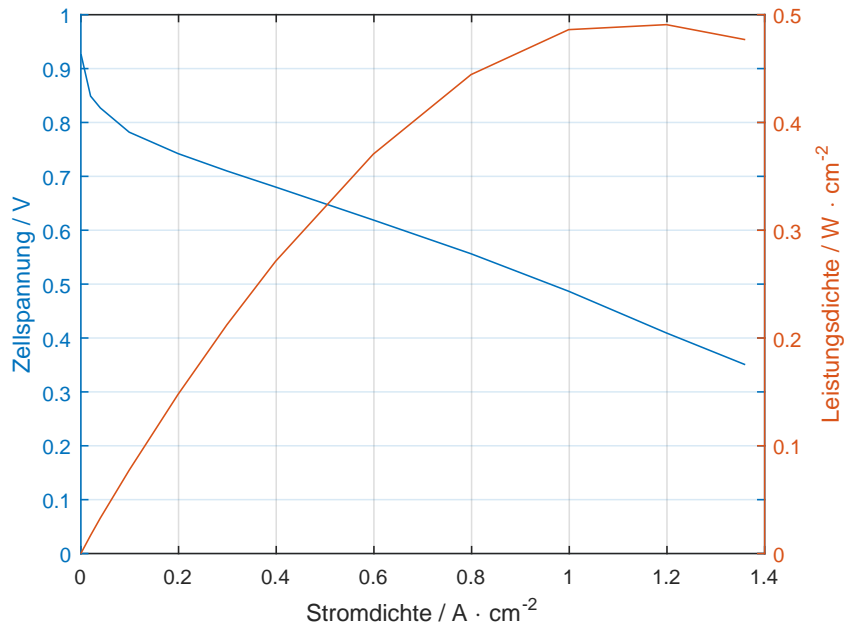


Abbildung 49: Polarisationskurve (linke Achse) und Leistungsdichte (rechte Achse) bei 70 °C und 1.5 bar mit $\lambda = 2.6$

5.7.1 Selbstbefeuchtung der Membran II

Kathodengas

In Abb. 50a ist die Stromverteilung über die Zelle einer Fläche von 25 cm^2 gezeigt. Die Daten wurden mittels der segmentierten Sensorplatte der Firma S++ aufgenommen. Mit Formel 24 kann die erzeugte Masse des Wasser pro Zellsegment berechnet werden und wird in Abb. 50b dargestellt.

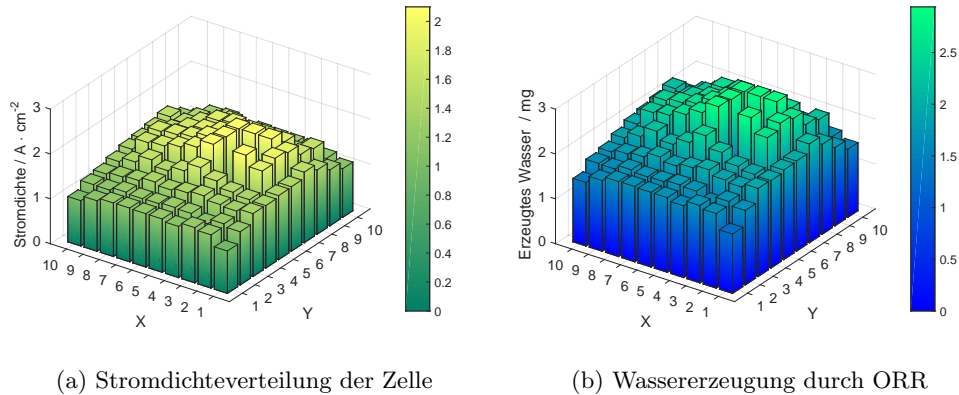


Abbildung 50: Berechnung der erzeugten Wassermenge der Brennstoffzelle entlang des Kathodenmeanders.

Die Temperatur, welche einen sehr großen Einfluss auf die relative Feuchtigkeit hat, wird hierbei mit einer 5×5 Arraymessung der S++ - Zelle aufgenommen und in Abb. 51a dargestellt. Diese Daten werden auf ein 10×10 Array erweitert (1 Temperaturmesspunkt wird auf 4 Felder gespeichert) um die gleiche Arraygröße wie die Stromverteilung zu erreichen.

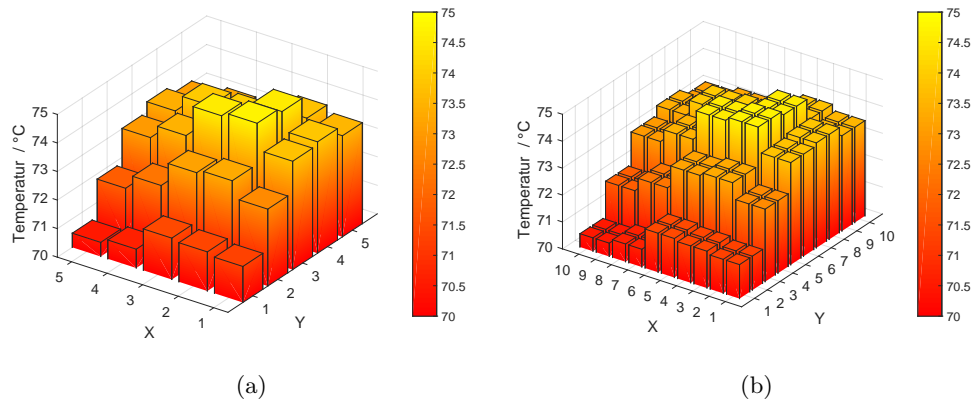


Abbildung 51: Temperaturverteilung der Brennstoffzelle

In Abb. 52 wird die „Flowfield“-Geometrie der Zelle gezeigt. Es handelt sich um ein „Triple Serpentine Flowfield“, wobei ein einzelner Kanal eine Breite von 0.8 mm hat. Der Gaseinlass wird in der Abb. 52 durch das rot bzw. blau markierte Feld (Anode bzw. Kathode) gekennzeichnet. Die Größe des Feldes gibt hierbei die Größe eines Segmentes der S++-Zelle wieder.

Die Geometrie des „Flowfield“ wurde so gewählt, dass die Segmentierung der S++-Zelle genau mit der Meanderbreite übereinstimmt. Das Segment (1,1) in Abb. 50a stellt hierbei die sich am Gaseingang einstellende Stromdichte dar. Das Anodengas hat hier nur zwischen 0-1 % des Meanderweges zurückgelegt. Im Segment (1,10) hingegen haben die Gase bereits 99 % des Zellmeanders durchflossen.

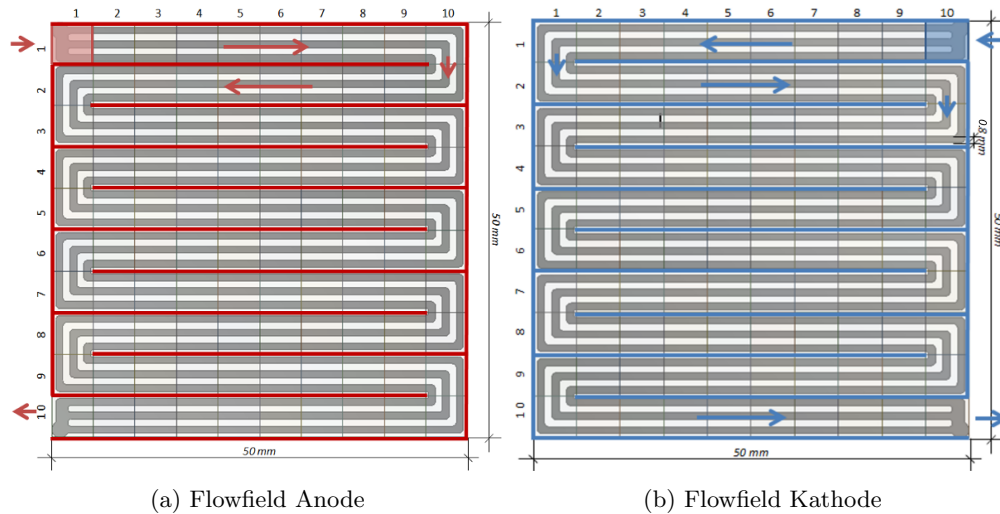


Abbildung 52: Flowfields der Reaktivgase (Ansicht von vorne)

Denkt man sich die Membran als gesättigt, es findet also kein Wasseraustausch zwischen dem Gas und der Membran statt und vernachlässigt Diffusionsphänomene sowie den „electro-osmotic drag“, kann ein einfaches Modell der Gasfeuchte entlang des Meanders des „Flowfields“ erstellt werden. Hierbei wird ausschließlich die relative Feuchtigkeit des Kathodengases betrachtet und die Wechselwirkung mit dem Anodengas vernachlässigt.

Die synthetische Luft wird mittels „Bubble-Humidifier“ auf eine relative Feuchtigkeit von 50 % befeuchtet und in die Zelle im Feld (10,1) eingebracht. Hier nimmt das Gas das von der Zelle erzeugte Wasser auf und je nach Zelltemperatur des Segmentes ergibt sich die relative Feuchtigkeit. Zu dieser neuen Gasfeuchte wird im Feld (9,1) das durch den dortigen Stromfluss erzeugte Wasser addiert und mit der Segmenttemperatur die neue relative Feuchtigkeit des Feldes (9,1) errechnet. Der Feuchtigkeitsverlauf des Kathodengases wird in Abb. 53 dargestellt.

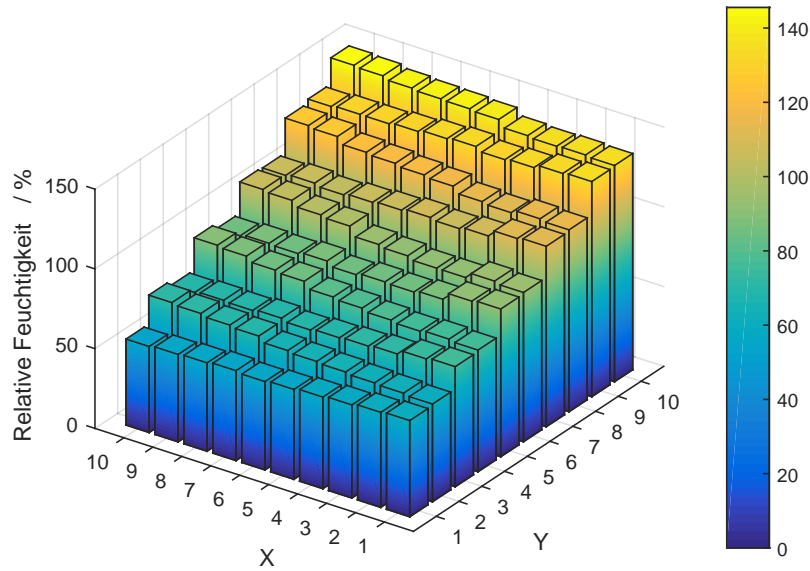


Abbildung 53: Verlauf der relativen Feuchtigkeit des Kathodengases (Diffusionsphänomene werden vernachlässigt).

Gasfeuchte über 100 % in Abb. 53, 54 und 55 ist als flüssiges Wasser zu interpretieren. Die Wassermenge kann mit Hilfe der Formeln 32 und 22 berechnet werden.

Anodengas

Auf der Anodenseite der Membran einer Brennstoffzelle wird kein Wasser durch die Reaktion erzeugt. Vernachlässigt man nun noch Wassertransportphänomene wie Diffusion oder den „electro-osmotic drag“, so ergibt sich die relative Feuchtigkeit des Anodengases nur aus der eingebrachten Wassermenge und der vorhandenen Reaktivgasmenge. Weiters wird davon ausgegangen, dass sich der Feuchtegehalt der Membran in einem stationären Zustand mit der Umgebung befindet, also weder Feuchtigkeit aufgenommen wird, noch abgegeben wird. Durch die Brennstoffzellenaktivität wird Reaktivgas verbraucht, wodurch der Gasfluss von Segment zu Segment abnimmt. Im einfachsten Modell einer Brennstoffzelle bleibt die Wassermenge, die durch die „Bubble-Humidifier“ in das System eingebracht wurde, konstant und wird nicht verbraucht. Dies führt zu einer Erhöhung der relativen Feuchtigkeit des verbleibenden Anodengases.

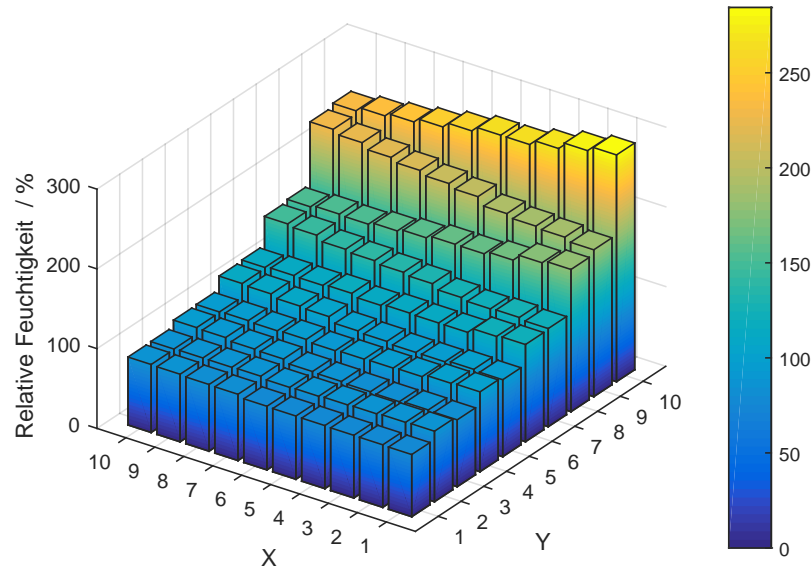


Abbildung 54: Verlauf der relativen Feuchtigkeit des Anodengases (Diffusionsphänomene vernachlässigt)

In Abb. 55 wird der berechnete Verlauf der relativen Feuchtigkeiten der Reaktivgase entlang des Meanders wiedergegeben. Für die bessere Übersicht wird die Grafik als zweidimensionaler Plot dargestellt, wobei die Feuchtigkeitsdaten über die Weglänge des Meanders (in Prozent) dargestellt werden. Es handelt sich um die gleichen Datenpunkte, welche auch in Abb. 53 und Abb.54 als dreidimensionale Plots dargestellt sind.

Weiters wird die in Abb. 50a abgebildete Stromdichte dargestellt. Anhand der Stromdaten wird deutlich, dass ein 2D-plot, obwohl übersichtlicher, nicht die Geometrie der Zelle und des „Flowfields“ wiedergeben kann. In Abb. 50a sieht man deutlich, dass die Stromstärke zum Rand der Zelle hin abnimmt. Dieses Verhalten wird durch das periodische Schwingungsverhalten im 2D plot ersichtlich. Alle 10 % weist die Zelle ein Minimum der Stromstärke auf, dies korreliert mit jenen Stellen, wo die Meander des Flowfields eine 180° Wende beschreiben.

Die Stromdaten wurden mit einem Polynom 2 Ordnung gefittet und das sich ergebende Maximum als Kreuz eingezeichnet. Die maximale Stromdichte der Zelle fällt hierbei in etwa mit dem Bereich zusammen, wo Anoden- und Kathodengas eine relative Feuchtigkeit von etwa 100 % aufweisen.

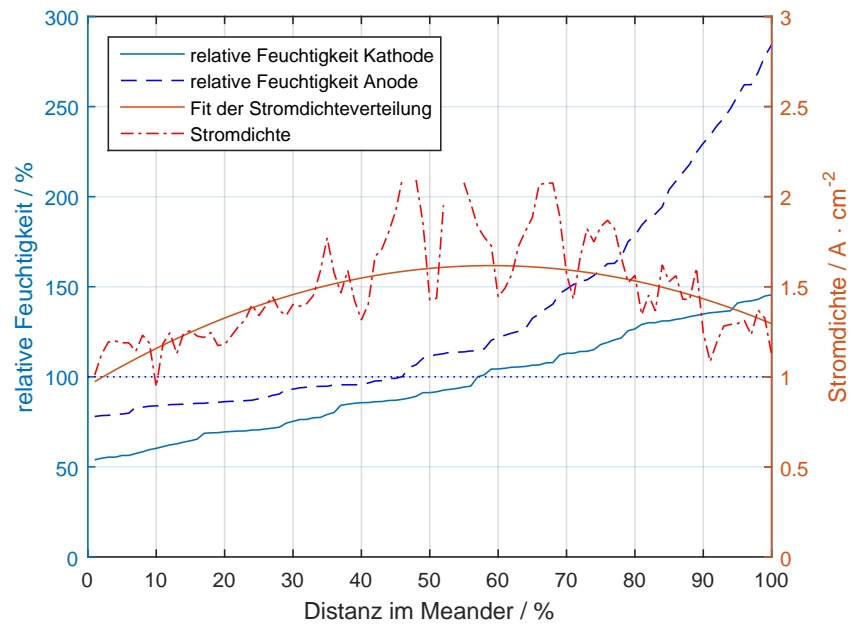


Abbildung 55: Verlauf der relativen Feuchtigkeiten der Reaktivgase entlang der Meander. Weiters ist die zugehörige Stromdichtenverteilung wiedergegeben.

Vergleicht man den Verlauf der relativen Feuchtigkeit der Kathode in Abb. 55 und in Abb. 46 erkennt man eine gute Übereinstimmung des Trends.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Kontrolle der Gasfeuchte

Durch Modifikationen am Teststand sowie den „Bubble-Humidifiern“ konnte ein stabiler zeitlicher Verlauf der relativen Gasfeuchte erreicht werden. Die Kontrolle dieser erfolgt über die PID geregelte Zweiphasen-Temperatursteuerung (Wasser- und Gasphase) des Wasserbads. Es wurde gezeigt, dass eine konstante Gasfeuchte unabhängig von der Durchflussmenge des zu befeuchteten Gases über den Betrieb von einer Woche möglich ist. Das begrenzte Wasservolumen der „Bubble-Humidifier“ bedingt eine Unterbrechung etwaiger Langzeittests nach dieser Zeitspanne.

Eine Verbesserungsmöglichkeit würde hierbei die Ergänzung eines liegenden Vorrattanks darstellen, welcher durch Kugelventile mit dem System verbunden ist und so auch eine Befüllung während des Messbetriebs erlaubt. Die liegende Geometrie würde im Normalbetrieb zusätzlich die Veränderung des Wasserspiegels bei Füllstandsänderung minimieren, da der zusätzliche Tank als kommunizierendes Gefäß den Füllstand des „Bubble-Humidifiers“ ausgleichen könnte. Des Weiteren ermöglichte eine Reduktion der Durchmesser der „Bubble-Humidifier“ und somit der zu beheizenden Wassermasse ein schnelleres Aufheizen und Abkühlen des Systems.

Zur Realisierung dynamischer Feuchteverläufe am Teststand würde sich die Mischung von feuchtem und trockenem Gas eignen. Diese Methode würde die Vorteile des „Bubble-Humidifier“ Systems, wie Langzeitstabilität und Unabhängigkeit von der zu befeuchteten Gasmenge übernehmen und die Realisierung von plötzlichen Änderung der Gasfeuchte ermöglichen. Hierzu müsste der Teststand um zwei weitere „Massflow-Controller“ ergänzt werden, welche die Regelung und Mischung von trockenem bzw. feuchtem Gas erlauben. Eine automatisierte Steuerung würde auch das Implementieren der Feuchtemessung in das „Labview“-Betriebsprogramm des Teststands erfordern.

6.2 Feuchtesensoren in Wasserstoffatmosphäre

Ein Unterschied der Befeuchtung von Wasserstoffgas und Luft wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgezeigt, der die Annahme zulässt, dass Wasserstoff etwa 15 % mehr Wasser aufnehmen kann als synthetischer Luft. Eine genauere Untersuchung dieses Effekts, vor allem aber die Feuchtemessung mit unabhängigen Methoden wie z.B die Bestimmung der absoluten Wassermenge durch Ausfrieren oder Bestimmung des Taupunktes durch Verwendung eines Taupunktspiegels, ist empfehlenswert. Neue Erkenntnisse in diesem Bereich könnten vor allem Auswirkungen auf das Verständnis des Wassertransports innerhalb der Zelle haben.

Eine empirische Formel in der Form der Magnusformel für die Abschätzung des Sättigungsdampfdrucks von Wasser in Wasserstoff wäre für Berechnungen des Wasserhaushaltes in der Zelle äußerst praktikabel.

6.3 Messungen an PE-Brennstoffzellen

Die Performance von kommerziell erhältlichen und am Institut hergestellten Membran-Elektrodeneinheiten wurde unter verschiedenen Betriebsbedingungen getestet. Hierzu wurden Polarisationskurven der Brennstoffzelle unter verschiedenen Kathodendrücken und Zelltemperaturen aufgenommen. Die Gasfeuchte der Reaktivgase wurde als wichtige Einflussgröße identifiziert und analysiert.

Ein Modell für die Entwicklung der relativen Gasfeuchte entlang der Meander der „Flow-fields“ einer PE-Brennstoffzelle wurde erstellt. Die Ergebnisse von Experimenten unter verschiedensten Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle konnten mithilfe des Modells interpretiert und erklärt werden. Das Modell wurde in Form eines Matlab Programms zur Simulation verschiedener Betriebsparameter herangezogen und zur Optimierung dieser genutzt.

Eine segmentierte Messung der Stromdichteverteilung über die Membranfläche wurde als Grundlage zur Berechnung der Wassererzeugung durch die Sauerstoffreduktionsreaktion verwendet. Mithilfe der Temperaturverteilung der Zelle konnte die relative Feuchtigkeit der Reaktivgase und somit der Wassergehalt der Membran und deren Leitfähigkeit abgeschätzt werden. Bei Zellbetrieb unter geringen Stöchiometriefaktoren übersteigt die relative Feuchtigkeit der Reaktivgase die Sättigungsgrenze von 100 % und Kondensation von flüssigem Wasser tritt auf. Bereiche der Brennstoffzelle, in denen die Sättigungsfeuchte überstiegen wird, können mithilfe dieser Berechnung identifiziert werden, ohne etwa teure Analysemethoden wie etwa Neutronenradiographie heranziehen zu müssen.

Transportphänomene innerhalb der Zellmembran, wie der „electro-osmotic drag“, „back-diffusion“ oder hydraulische Permeation, wurden nicht berücksichtigt. Die Messung der Feuchte der Abgase, einerseits über kapazitive Feuchtesensoren andererseits über Massenmessung nach Ausfrieren oder Auskondensieren, würde hierbei die Möglichkeit bieten den „net drag coefficient“ zu messen und Aufschlüsse über Transportphänomene innerhalb der Zelle liefern.

Literatur

- [1] M. KUNDERA, S. ROTH, S. BUSS, H. DEUTSCHMANN. *Die unerträgliche Leichtigkeit des Seins*. Random House Audio, 2007.
- [2] ERNEUERBARE ENERGIEN ÖSTERREICH. Definition und Technik. Accessed: 4.11.2019. <https://www.erneuerbare-energie.at/energie-uebersicht>
- [3] T. E. SPRINGER, T. ZAWODZINSKI, S. GOTTESFELD. *Polymer electrolyte fuel cell model*. Journal of the electrochemical society **138** (1991) 2334.
- [4] J. T. HINATSU, M. MIZUHATA, H. TAKENAKA. *Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor*. Journal of the Electrochemical Society **141** (1994) 1493.
- [5] Y. SONE, P. EKDUNGE, D. SIMONSSON. *Proton conductivity of Nafion 117 as measured by a four-electrode AC impedance method*. Journal of the Electrochemical Society **143** (1996) 1254.
- [6] N. MIYAKE, J. WAINRIGHT, R. SAVINELL. *Evaluation of a sol-gel derived nafion/silica hybrid membrane for proton electrolyte membrane fuel cell applications: I. Proton conductivity and water content*. Journal of the Electrochemical Society **148** (2001) A898.
- [7] T. A. ZAWODZINSKI, C. DEROUIN, S. RADZINSKI, R. J. SHERMAN, V. T. SMITH, T. E. SPRINGER, S. GOTTESFELD. *Water uptake by and transport through Nafion® 117 membranes*. Journal of the electrochemical society **140** (1993) 1041.
- [8] K. TÜBER, D. PÓCZA, C. HEBLING. *Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell*. Journal of Power Sources **124** (2003) 403.
- [9] T. A. ZAWODZINSKI, J. DAVEY, J. VALERIO, S. GOTTESFELD. *The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes*. Electrochimica Acta **40** (1995) 297.
- [10] The NIST Reference on Constants, Units and Uncertainty. <https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?f>. Accessed: 2019-10-02.
- [11] T. V. NGUYEN, R. E. WHITE. *A water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel cells*. Journal of the Electrochemical Society **140** (1993) 2178.
- [12] Y. WANG, C.-Y. WANG. *Dynamics of polymer electrolyte fuel cells undergoing load changes*. Electrochimica Acta **51** (2006) 3924.
- [13] F. N. BÜCHI, S. SRINIVASAN. *Operating proton exchange membrane fuel cells without external humidification of the reactant gases fundamental aspects*. Journal of the Electrochemical Society **144** (1997) 2767.
- [14] Q. DUAN, H. WANG, J. BENZIGER. *Transport of liquid water through Nafion membranes*. Journal of Membrane Science **392** (2012) 88.

- [15] H. LI, Y. TANG, Z. WANG, Z. SHI, S. WU, D. SONG, J. ZHANG, K. FATIH, J. ZHANG, H. WANG, *et al.* *A review of water flooding issues in the proton exchange membrane fuel cell.* Journal of Power Sources **178** (2008) 103.
- [16] J. STUMPER, M. LÖHR, S. HAMADA. *Diagnostic tools for liquid water in PEM fuel cells.* Journal of Power Sources **143** (2005) 150.
- [17] R. SATIJA, D. L. JACOBSON, M. ARIF, S. WERNER. *In situ neutron imaging technique for evaluation of water management systems in operating PEM fuel cells.* Journal of Power Sources **129** (2004) 238.
- [18] R. BELLOWS, M. LIN, M. ARIF, A. K. THOMPSON, D. JACOBSON. *Neutron imaging technique for in situ measurement of water transport gradients within Nafion in polymer electrolyte fuel cells.* Journal of The Electrochemical Society **146** (1999) 1099.
- [19] A. IRANZO, P. BOILLAT. *Liquid water distribution patterns featuring back-diffusion transport in a PEM fuel cell with neutron imaging.* International Journal of Hydrogen Energy **39** (2014) 17240.
- [20] J. M. LAMANNA, S. CHAKRABORTY, J. J. GAGLIARDO, M. M. MENCH. *Isolation of transport mechanisms in PEFCs using high resolution neutron imaging.* International Journal of Hydrogen Energy **39** (2014) 3387.
- [21] H. MARTIN, V. GNIELINSKI, D. MEWES, D. STEINER, K. STEPHAN, K. SCHABER, D. VORTMEYER, S. KABELAC. *VDI Wärmeatlas: Berechnungsblätter für den Wärmeübergang.* Verein Deutscher Ingenieure (2002).
- [22] EMKO. PID TEMPERATURE CONTROL UNITS ESM-XX20. https://produktinfo.conrad.com/datenblaetter/125000-149999/128882-an-01-ml-EMKO_ESM_4420_TEMPERATUR_STE_de_en_fr_es.pdf, -. Accessed: 19.9.2019.
- [23] *Handbuch red-y smart series.*
- [24] G. WIEGLEB. *Gasmesstechnik in Theorie und Praxis: Messgeräte, Sensoren, Anwendungen.* Springer-Verlag, 2016.
- [25] F. BERNHARD. *Handbuch der technischen Temperaturmessung.* Springer-Verlag, 2014.
- [26] *Fieldpoint Operating Instruction FP-TC-120.*
- [27] A. L. BUCK. *New equations for computing vapor pressure and enhancement factor.* Journal of applied meteorology **20** (1981) 1527.
- [28] AUTOR. Introduction to Humidity - Version 2.0, 2009. Accessed: 16.01.2019. www.sensirion.com
- [29] R. TEUFFENBACH. *Automatisierung eines Prüfstands für Versuche mit Brennstoffzellen.* Masterarbeit, Campus02, 2016.
- [30] *Datasheet SHT7x.*

-
- [31] BETTERMANN, HANS AND FISCHER, PETER AND LABUS, MARTIN AND REICHEL, ARNO. Abschlussbericht Onlinediagnostik und Regelung der PEFC, 2010. Accessed: 21.01.2019.
https://www.cleaner-production.de/fileadmin/assets/01RI0715A_-_Abschlussbericht.pdf
- [32] . Accessed: 4.11.2019.
<http://www.spliusplus.com/measurement/en/csshunt.html>
- [33] D. BEZMALINOVIĆ, J. RADOŠEVIĆ, F. BARBIR. *Initial conditioning of Polymer Electrolyte Membrane fuel cell by temperature and potential cycling*. Acta Chimica Slovenica **62** (2014) 83.
- [34] FUEL CELL STORE. Nafion NR 211 and Nafion NR 212. Accessed: 18.3.2019.
<https://www.fuelcellstore.com/spec-sheets/chemours-nafion-211-212-spec-sheet.pdf>
- [35] FUEL CELL STORE. Sigraced GDL. Accessed: 18.3.2019.
<https://www.fuelcellstore.com/spec-sheets/sigracet-gds-2d-carbon-papers.pdf>
- [36] *Functional Materials Lecture Script*.

7 Anhang

7.1 Berechnung des Xover-Stroms

$$\dot{V}_{h_2} = (0.2 \cdot 10^{-6}) \text{ m}^3 \text{cm}^{-2} \text{min}^{-1}$$

$$\dot{n} = \frac{p \cdot \dot{V}_{h_2}}{R \cdot T} = \frac{101325 \cdot 0.2 \cdot 10^{-6}}{8.3144598 \cdot 353.15} = 6.902 \cdot 10^{-7} \text{ mol min}^{-1} \quad (\text{Ideale Gasgleichung})$$

$$\dot{Q} = \dot{n} \cdot z \cdot F = 6.902 \cdot 10^{-7} \cdot 2 \cdot 96485.34 = 0.1332 \text{ C min}^{-1} \quad (\text{Faraday Gleichung})$$

$$I = \frac{\dot{Q}}{60} \cdot 1000 = 2.2 \text{ mA}$$

7.2 Programm zur Simulation des Wasserhaushaltes

```

clear all
%% Input
%dp_h = 0* 10^5;      %Überdruck h2
dp_sa = [0 0 1 1]* 10^5;  %Überdruck o2
I = [10];              %A
%lambda_h = 1.6 ;     %Stöchiometrie H2 Normbedingung: 1.2
lambda_o = [2 5 2 5];  %Stöchiometrie SA Normbedingung: 1.5
phi_sa = [0.7];
T_C = [ 50  60  70  80]; %Zelltemperaturen in C

meander = 1:100;      % Zellenmeander

%% Konstanten
p = 101325 ;         %Pa N/m^2
R = 8.3144598;      % J/mol K kg m^2/s^2 mol K spez. Gaskonstante
R_w = 461.526;      %J/(kg K) spezielle Gaskonstante Wasser laut VDI S176
T = T_C + 273.15;   %Zelltemperatur
F = 96485.33289;    %As/mol Faradaykonstante

%%

for j = 1:4
    for i = 1:length(T_C)

```

```
%Gasflüsse :
V_h2_norm = I*R*273.15 / (p*2*F) *1000 *60 *lambda_h ; % l / min
V_sa_norm = I*R*273.15 / (p*4*F) *1000 *60 /0.21 * lambda_o(j) ; % l /min
V_verbraucht = I*R*T(i) / ((p+dp_sa(j))*4*F) *1000 *60; %l / min

n_h2o = I * 60 / (2 * F); % mol/min
m_h2o = n_h2o *18.01528; %g/min

% Magnus nimmt Temperatur in C und spuckt Sättigungsfeuchtigkeit von Luft aus
[e_w , f_max] = magnus(T_C(i));

abs_sa(i) = f_max* 1000 *phi_sa; %[mg/l]
% g/min Wasser in Gasfluss SA:
[m_befeuchter_sa , V_h2o , V_ist] = abs_zu_m(abs_sa(i) , T_C(i) , dp_sa(j) , V_sa_norm);

%Gesamtmenge an produziertem Wasser gleichmäßig auf Meander aufgeteilt
m_h2o_meander = m_h2o * meander/100;
%Verbrauchter Sauerstoff gleichmäßig auf Meander aufgeteilt
V_verbraucht = V_verbraucht * meander/100;

m_auspuff_sa = m_befeuchter_sa*1000 + m_h2o_meander*1000; % [mg/min]
V_abgas_h2o = m_auspuff_sa/1000* R_w*T(i)/(p+dp_sa(j)); % [l]
abs_auspuff_sa = m_auspuff_sa ./ (V_ist-V_verbraucht + V_abgas_h2o); % mg/l
phi_auspuff_sa = abs_auspuff_sa / (f_max*1000);

phi_auspuff_sa_out(i , : , j) = phi_auspuff_sa; %Hols aus der Schleife raus
end
end

for j = 1:4
    figure
    grid on
    hold on
    h1 = plot(meander , phi_auspuff_sa_out(1 , : , j)*100)
    h2 = plot(meander , phi_auspuff_sa_out(2 , : , j)*100)
    h3 = plot(meander , phi_auspuff_sa_out(3 , : , j)*100)
    h4 = plot(meander , phi_auspuff_sa_out(4 , : , j)*100)
```

```
set(h1, 'Color', [0.9290, 0.6940, 0.1250])
set(h2, 'Color', [0.8500, 0.3250, 0.0980])
set(h3, 'Color', [0.6350, 0.0780, 0.1840])

plot([0 100], [100 100], 'r—')
set(gca, 'FontSize', 14);
xlabel('Kathodenmeander / %')
ylabel('rel. Feuchtigkeit / %')
legend('theor. Gasfeuchte bei 50 C', ...
       'theor. Gasfeuchte bei 60 C', ...
       'theor. Gasfeuchte bei 70 C', ...
       'theor. Gasfeuchte bei 80 C', ...
       'Location', 'northwest')
ylim([0 200])

%Speicher mir ne Vektorgrafik pdf Datei nicht in A4!
set(gcf, 'Units', 'Inches');
pos = get(gcf, 'Position');
set(gcf, 'PaperPositionMode', 'Auto', ...
       'PaperUnits', 'Inches', 'PaperSize', [pos(3), pos(4)])
print(gcf, [pwd ' /phi70-p-lambda' num2str(j)], '-dpdf', '-r0')
end
```