Deutsches Zentrum
DLR für Luft- und Raumfahrt

Theoretische Studie zum Kaltstart von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen

Projektarbeit

Matthias Schröder

24.05.2018

Institut für Technische Thermodynamik
des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR)

Institut für Elektrische Energiesysteme und Automation
der Technischen Universität Hamburg-Harburg (TUHH)

Prüfer: Prof. Dr.-Ing. G. Ackermann (TUHH)
Betreuer: Dipl.-Ing. G. Montaner Ríos (DLR),
C. Gentner, M.Sc. (DLR)

Kurzfassung

Sowohl beim Einsatz in der Luftfahrt als auch beim Einsatz in der Automobilindustrie werden Brennstoffzellensysteme kalten Umgebungsbedingungen ausgesetzt. Zum ordnungsgemäßen und zuverlässigen Betrieb ist eine ausreichende Kaltstartfähigkeit der Brennstoffzellensysteme sicherzustellen. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluss verschiedener Betriebsparameter auf die Kaltstartfähigkeit von Niedertemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen bei Temperaturen bis zu -40 °C in einer Systemsimulation untersucht. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Parameter sind die Zellspannung im potentiostatischen Betrieb, die Dauer des Spülvorgangs vor Beginn des Kaltstarts und die Masse des Kühlmittels im Kühlkreislauf. Es wurde ein Modell erstellt, welches das nichtlineare Strom- und Spannungsverhalten der Brennstoffzellen, die Wärmeerzeugung und -abgabe, Diffusionsvorgänge in der Membran und die Eisbildung während des Kaltstartvorgangs in einem Brennstoffzellensystem abbildet. Das Modell wurde mit Messdaten des DLR zum Kaltstart eines Brennstoffzellensystems mit einer Leistung im Bereich einiger kW parametriert und validiert.

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass die Dauer bis zum Erreichen einer Leistungsabgabe von 50% der Nennleistung mit abnehmender Anfangstemperatur überproportional zunimmt. Von den untersuchten Betriebsparametern hat die Zellspannung den größten Einfluss auf die Kaltstartfähigkeit. Eine längere Dauer des Spülvorgangs bietet nur in bestimmten Betriebsbereichen Vorteile für die Kaltstartfähigkeit. Durch die Masse des Kühlmittels im Kühlkreislauf wird die Kaltstartfähigkeit nur bei bestimmten Kombinationen von Membranfeuchte und Zellspannung entscheidend beeinflusst. Mit dem Simulationsmodell wurden für das untersuchte Brennstoffzellensystem optimale Parameter für einen möglichst schnellen und einen möglichst zuverlässigen Kaltstart ermittelt.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung ... 1
2 Grundlagen ... 3
2.1 Funktionsweise von Brennstoffzellen ... 3
2.2 Aufbau eines PEM-Brennstoffzellenstacks ... 4
2.3 Strom- und Spannungsverhalten der Brennstoffzelle ... 5
2.3.1 Besonderheiten beim Kaltstart ... 7
2.4 Wärmeentwicklung ... 10
2.4.1 Besonderheiten beim Kaltstart ... 10
2.5 Wasserhaushalt von Brennstoffzellen ... 11
2.5.1 Zufließende Massenströme ... 11
2.5.2 Abfließende Massenströme im Normalbetrieb ... 12
2.5.3 Zusätzliche abfließende Massenströme beim Kaltstart ... 12
2.5.4 Eisbildung und Überflutung der Zelle ... 12
3 Experimentelle Vorarbeit ... 14
3.1 Versuchsaufbau ... 14
3.2 Beispielhafter Verlauf eines Kaltstarts ... 15
3.2.1 Erfolgreicher Kaltstart ... 15
3.2.2 Nicht optimal verlaufener Kaltstart ... 18
4 Simulation ... 20
4.1 Modellierung der physikalischen Effekte ... 20
4.1.1 Strom- und Spannungsverhalten ... 20
4.1.2 Wärmequellen- und senken und Wärmeleitung im Stack ... 23
4.1.3 Modellierung des Kühlmittelkreislaufs ... 28
4.1.4 Wasserbilanz und Diffusion ... 29
4.1.5 Gesamt-Modell ... 36
4.2 Validierung des Modells ... 37
4.2.1 Validierung für einen erfolgreichen Kaltstart ... 38
4.2.2 Validierung für einen nicht optimal verlaufenen Kaltstart ... 43
5 Ergebnisse ... 46
5.1 Einfluss der Temperatur ... 46
5.2 Einfluss der Spannung ... 48
5.3 Einfluss der Spüldauer ... 50
5.4 Einfluss der Kühlmittelmasse ... 52

5.5 Optimale Betriebsparameter 56
6 Zusammenfassung und Ausblick 59
Literatur 61
Anhang A 64
Anhang B 66
Anhang C 67

Formelzeichen und Symbole

Lateinische Buchstaben:

Symbol	Beschreibung	Einheit
A	Fläche (allgemein)	m^2
A_{Zelle}	aktive Zellfläche	m^2
C_p	spezifische Wärmekapazität	$J/(kg \cdot K)$
C_j^k	Konzentration des Stoffes k in Lage j	mol/m^3
D_{mem}	Diffusionskoeffizient von Wasser in der Membran	m^2/s
e_{CL}	Anteil des protonenleitfähigen Materials in der Katalysatorschicht (CL)	$-$
i	Stromdichte	A/m^2
I	Strom	A
F	Faraday-Konstante	As/mol
n_d	Koeffizient des elektro-osmotischen Effektes in der Membran	$-$
n_{Zelle}	Anzahl der Zellen im Stack	$-$
$\dot{n}$	Molenstrom	mol/s
m	Masse	kg
M_k	Molare Masse des Stoffes k	kg/mol
$\dot{m}$	Massenstrom	kg/s
p	Druck	N/m^2
p_{sat}^{H2O}	Sättigungsdampfdruck von Wasser	N/m^2
P_{elektr}	elektrische Leistung	W
$\dot{Q}$	Wärmestrom	W
R_Ω	Ohmscher Widerstand einer Zelle	Ω
T	Temperatur	K, wenn nicht explizit als $°C$ angegeben
$U_{a,b}$	Kombinierter Faktor aus Wärmeleitfähigkeit und Abstand der Wandflächen a und b bei der Wärmeleitung	$W/(m^2K)$

U_{ocv}	Leerlaufspannung einer Zelle	V
U_{Zelle}	Zellspannung	V
s_{Eis}	Volumenanteil des Eises am Volumen der Poren der CCL	$-$
V	Volumen	m^3
x_k	Stoffmengenanteil des Stoffes k	$-$
x	Ortsvariable beim Lösen der Diffusionsgleichung	m

Griechische Buchstaben:

Symbol	Beschreibung	Einheit
$\alpha_{a,b}$	Wärmeübertragungskoeffizient der Massen a und b	$W/(m^2K)$
δ_{BIP}	Bipolar-Platten-Dicke	m bzw. μm
δ_{CL}	CL-Dicke	m bzw. μm
δ_{GDL}	GDL-Dicke	m bzw. μm
δ_{mem}	Membran-Dicke	m bzw. μm
δ	Operator partielle Ableitung	
ε_{CL}	CL-Porosität	$-$
ε_{GDL}	GDL-Porosität	$-$
λ_l	Wärmeleitfähigkeit der Lage l	$W/(m^2K)$
λ_{CCL}	Wassergehalt der kathodenseitigen Katalysatorschicht	$-$
λ_{mem}	Wassergehalt der Membran	$-$
λ_{O2}	Sauerstoff-Überschuss am Kathodeneingang	$-$
η_{elektr}	Wirkungsgrad	$-$
η	Überspannung (allgemein)	V
η_c	Durchtrittsüberspannung	V
η_d	Spannungsabfall aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit von Wassserstoff- und Sauerstoffmolekülen	V
κ	Protonen-Leitfähigkeit Nafion	S/cm
ρ	Dichte	kg/m^3

Indizes (Auswahl)

Index	Beschreibung
A	anodenseitig
Abluft	Anteil aus bzw. durch Kathodenabluft
amb	Umgebung
BIP	Bipolar-Platte
A-GDL	anodenseitige Gas-Diffusions-Lage
C	kathodenseitig
C-GDL	kathodenseitige Gas-Diffusions-Lage
CL	Katalysatorschicht (allgemein)
CCL	kathodenseitige Katalysatorschicht (CCL)
Diffusion	Anteil aus bzw. durch Diffusionsvorgängen
Eis	Eis bzw. Anteil aus Eisbildung
GDL	Gas-Diffusions-Lage (engl. Gas-Diffusion-Layer, GDL)
irrev	irreversibel
KM	Kühlmittel
Last	Größe bezogen auf die elektrische Last, die am Stack anliegt
MEA	Membran-Elektrodeneinheit (MEA) bzw. Anteil der MEA
mem	Membran bzw. Anteil der Membran
Poren	Poren der kathodenseitige Katalysatorschicht (CCL)
pro	produziert
rev	reversibel
Rohre	Zu- und Ableitungen des Kühlkreislaufs
sat	Sättigung
Stack	Größe bezogen auf den gesamten Zellstapel (Stack)
sg	Erstarrungswärme
Zelle	Größe bezogen auf eine einzelne Zelle
0	Anfangswert, Wert bei $t = 0\ s$

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Ausgeschriebenes Wort
APU	Hilfstriebwerk bei Großflugzeugen (Auxillary-Power-Unit)
BIP	Bipolar-Platte
CCL	kathodenseitige Katalysatorschicht (CCL)
CFD	numerische Strömungssimulation (Computational-Fluid-Dynamics)
CL	Katalysatorschicht (allgemein)
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
GDL	Gas-Diffusions-Lage (engl. Gas-Diffusion-Layer, GDL)
KM	Kühlmittel
MEA	Membran-Elektrodeneinheit (Membrane-Electrode-Assembly)
PEM	Polymer-Elektrolyt-Membran
RAT	Staudruckturbine zur Notstromversorgung (Ram-Air-Turbine)

1 Einleitung

Vor dem Hintergrund des Klimawandels und der zunehmenden Luftbelastung in dicht besiedelten Gebieten werden in allen Bereichen des Transportsektors Anstrengungen unternommen, um schädliche Emissionen zu verringern. Eine Möglichkeit zur Reduzierung von Emissionen in mobilen Anwendungen ist der Einsatz von Niedertemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen). Diese bieten den Vorteil, dass sie als einzige lokale Emission Wasserdampf produzieren. Wird darüber hinaus der verwendete Wasserstoff durch die Elektrolyse von Wasser unter Nutzung von elektrischer Leistung aus erneuerbaren Energien hergestellt, kann mit PEM-Brennstoffzellen CO_2-neutral elektrische Leistung bereitgestellt werden. Brennstoffzellen stellen damit unter anderem für die Automobilindustrie und die kommerzielle Luftfahrt eine vielversprechende Technologie zur Vermeidung von Stickoxid-Emissionen und der Verringerung des CO_2-Ausstoßes dar.

Sowohl in der Automobilindustrie als auch in der Luftfahrt werden aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Leistungsdichte vor allem Niedertemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen eingesetzt bzw. untersucht und erprobt. Diese werden mit reinem Wasserstoff und Umgebungsluft bzw. reinem Sauerstoff betrieben. In der Automobilindustrie werden Brennstoffzellensysteme üblicherweise in Verbindung mit einem Energiespeicher zum Ausgleich von Spitzenlasten und zur Erhöhung der Reichweite eingesetzt. In der Luftfahrt ergeben sich für Luftfahrzeuge unterschiedlicher Größe verschiedene Einsatzszenarien. Eine mögliche zukünftige Anwendung ist der Einsatz von PEM-Brennstoffzellen als Primär- oder Sekundär-Energiequelle in Regionalflugzeugen [8], [13]. Der Einsatz von Brennstoffzellen als alleinige Energiequelle an Bord von Kleinflugzeugen, wurde mit den Versuchsflugzeugen Antares [7] und HY4 [8] vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) bereits erfolgreich demonstriert. Bei Großflugzeugen ist der Einsatz von Brennstoffzellen aufgrund der im Vergleich zu modernen Triebwerken kleineren Leistungsdichte heutiger Brennstoffzellensysteme langfristig auf Hilfssysteme begrenzt. Hier bietet der Einsatz von Brennstoffzellen Reduktionspotentiale für Treibhausgas- und Lärmemissionen am Boden und in Bodennähe. Mögliche Anwendungen sind hier beispielsweise der Einsatz von Brennstoffzellensystemen als Ersatz des Hilfstriebwerks (APU) [10] oder der Stauluftturbine (RAT) [2].

Sowohl beim Einsatz in Kraftfahrzeugen als auch beim Einsatz in der Luftfahrt wird das Brennstoffzellensystem kalten Umgebungstemperaturen ausgesetzt. Diese stellen eine herausfordernde Einsatzumgebung dar. Da durch die Reaktion kontinuierlich Wasser in den Zellen produziert wird und die darin enthaltene Membran zur ordnungsgemäßen Funktion mit Wasser befeuchtet sein muss, kann es beim Betrieb von Brennstoffzellen bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt zum Gefrieren von Wasser in den Zellen oder Ableitungen kommen. Im Nennbetrieb und bei Teillast reicht die Abwärme des Systems aus, um ausreichend hohe Zelltemperaturen sicherzustellen. Problematisch ist hingegen das Anfahren nach einer längeren Standzeit in einer kalten Umgebung. Für den Einsatz in Hilfssystemen von Großflugzeugen ergibt sich ein weiteres Szenario

für das Wiederanfahren nach dem Abschalten im Reiseflug. Gefriert beim Anfahrvorgang zu viel des in den Zellen vorhandenen Wassers, bevor diese über den Gefrierpunkt erwärmt wurden, werden die Oberflächen der Elektroden der Zellen durch das Eis blockiert und es kommt es zu einem Erliegen der Reaktion, einem Abfall der abgegebenen Leistung und ggf. zum Abbruch des Anfahrvorgangs [19]. Der Einsatz in mobilen Anwendungen setzt daher eine entsprechende Kaltstartfähigkeit von Brennstoffzellensystemen voraus.

In der vorliegenden Arbeit wurden mit einer Systemsimulation verschiedene Betriebsparameter untersucht, die die Kaltstartfähigkeit eines PEM-Brennstoffzellensystems beeinflussen. Dazu wurden das nichtlineare Strom- und Spannungsverhalten, die Wärmeerzeugung und -abgabe, Diffusionsvorgänge in der Membran und die Eisbildung während des Kaltstartvorgangs modelliert, um den Einfluss der einzelnen Parameter zu quantifizieren. Die grundlegenden Effekte, die beim Kaltstart von Brennstoffzellen auftreten, werden in Kapitel 2 beschrieben. Die Umsetzung dieser Effekte im Simulationsmodell ist in Kapitel 4 beschrieben. Dem Modell liegen Messungen des DLR an Brennstoffzellensystemen im unteren kW-Bereich zugrunde. Die gemessenen Zeitverläufe von Temperatur und Stromdichte für zwei charakteristische Kaltstart-Vorgänge werden in Kapitel 3 vorgestellt. Die Ergebnisse der Simulationen werden detailliert in Kapitel 5 vorgestellt und in Kapitel 6 zusammengefasst.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst der Aufbau und die generelle Funktionsweise von Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellensystemen (im Folgenden PEM-Brennstoffzellen) erläutert. Im Anschluss daran werden grundlegende Effekte bezüglich des Strom-und Spannungsverhaltens, der Wärmeentwicklung und des Wasserhaushalts einer PEM-Brennstoffzelle für den Normalbetrieb beschrieben. Als Normalbetrieb wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Betrieb bei Zelltemperaturen oberhalb von 50 °C und beliebiger Last definiert. Ergänzend dazu werden für die oben genannten Effekte die Besonderheiten herausgestellt, die sich beim Kaltstart von Temperaturen unterhalb des Gefrierpunkts ergeben.

In der Literatur wird beim Kaltstart von Brennstoffzellen zwischen einem aktiven und einem passiven Kaltstart unterschieden [19]. Beim aktiven Kaltstart werden die Zellen durch eine externe Wärmequelle erwärmt, was gegebenenfalls die Systemkomplexität erhöht. Im Gegensatz dazu wird die Brennstoffzelle beim passiven Kaltstart nur über die bei der Reaktion entstehende Abwärme auf Betriebstemperatur gebracht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Betriebsstrategien für den passiven Kaltstart untersucht.

2.1 Funktionsweise von Brennstoffzellen

Brennstoffzellen wandeln chemische Energie in elektrische Energie um. Sie werden sowohl in stationären Anlagen als auch in mobilen Anwendungen eingesetzt und liefern elektrische Leistungen von einigen Watt bis zu mehreren Megawatt. Eine einzelne Brennstoffzelle besteht im Wesentlichen aus zwei Elektroden, die über einen Elektrolyten und einen äußeren Stromkreis miteinander verbunden sind. Der Elektrolyt ist in der Lage, Protonen von einer Elektrode zur anderen zu leiten, während er die beiden Elektroden elektrisch isoliert. Zudem ist er undurchlässig für die an der Reaktion beteiligten Edukte. An den Elektroden werden die Edukte oxidiert bzw. reduziert, wodurch sich eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden einstellt. Zwischen den beiden Elektroden fließt bei kontinuierlicher Zufuhr der Edukte der Reaktion über den äußeren Stromkreis ein Gleichstrom, sodass an einem zwischengeschalteten Verbraucher eine elektrische Leistung abgenommen werden kann. [12]

Da die elektrische Leistung einer einzelnen Zelle in den meisten Fällen nicht ausreicht, werden in praktischen Anwendungen mehrere Einzelzellen zu einem Zellstapel, dem sogenannten Stack, in Reihe zusammengeschaltet. Es werden Zellstapel von bis zu mehreren hundert Einzelzellen eingesetzt. Eine Unterscheidung von verschiedenen Brennstoffzellentypen kann unter anderem nach dem Elektrolytmaterial und nach den an der Reaktion beteiligten Stoffen vorgenommen werden. Für Anwendungen in der Luftfahrt und im Automobilbereich werden aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Leistungsdichte Niedertemperatur-Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen eingesetzt bzw. erprobt. Diese werden in der vorliegenden Arbeit näher betrachtet.

In einer PEM-Brennstoffzelle wird ausreichend reines Wasserstoffgas mit Umgebungsluft oder reinem Sauerstoff in einer exothermen Reaktion zu Wasser umgesetzt. Es ergeben sich an den beiden Elektroden folgende Teilreaktionen:

$$\text{Anode:} \quad H_2 \rightarrow 4\,H^+ + 4e^- \tag{2.1}$$
$$\text{Kathode:} \quad O_2 + 4\,H^+ + 4e^- \rightarrow 2\,H_2O \tag{2.2}$$

Im Normalbetrieb läuft die Reaktion bei 50 °C bis 80 °C ab, wobei die Temperatur im Inneren des Stacks durch ein Kühlmittel im gewünschten Bereich gehalten wird. Bei den für den Kaltstart relevanten Temperaturen von bis zu -20 °C findet obige Reaktion ebenfalls statt, jedoch mit anderen Stromdichten und Zellspannungen [27]. Die Membran einer PEM-Brennstoffzelle besteht aus einem protonenleitenden Thermoplast. Der bekannteste Vertreter dieser Materialgruppe ist das Produkt Nafion des Herstellers Dupont, welches in der Mehrzahl der PEM-Brennstoffzellen verwendet wird.

2.2 Aufbau eines PEM-Brennstoffzellenstacks

Ein PEM-Brennstoffzellenstack besteht aus 5 einzelnen, sich wiederholenden Lagen, die zur Abdichtung mit einem definierten Druck gegeneinander verpresst werden (dargestellt in Abbildung 4.2 auf S. 24). Die Bipolar-Platte weist feine Kanäle auf, durch die auf der Anodenseite Wasserstoff und auf der Kathodenseite Luft bzw. reiner Sauerstoff zu den Elektroden geführt werden. Zudem wird die Bipolar-Platte vom Kühlmittel durchflossen, wobei die Dichtheit der Kühlmittelkanäle zu den angrenzenden Kanälen von besonderer Bedeutung ist. Des Weiteren stellt sie die elektrische Verbindung zu der jeweils angrenzenden Zelle her. Es werden sowohl Bipolar-Platten aus Graphit [5] als auch aus Edelstahl [9] eingesetzt. Im Anschluss an die Bipolar-Platte folgt eine Gasdiffusionslage (im Englischen Gas-Diffusion-Layer, GDL). Die GDL besteht üblicherweise aus Kohlenstoff und weist eine poröse Struktur auf [21]. Sie dient der gleichmäßigen Verteilung der Reaktionsgase auf der Elektrodenoberfläche und spielt zudem eine Rolle beim Abtransport des durch die Reaktion produzierten Wassers aus der Zelle. Zudem leitet sie den Strom zwischen Elektrode und Bipolar-Platte. Auf die GDL folgt die sogenannte Membran-Elektroden-Einheit (MEA). Hierbei handelt es sich um die Polymerelektrolytmembran, welche beidseitig mit einer wenige µm dicken Schicht aus Graphit, Membranmaterial und Platinpartikeln als Katalysator für die Reaktion beschichtet ist [21], [1], [24]. Diese Lage wird in der englischsprachigen Literatur als Cathode Catalyst Layer (CCL) bezeichnet. Sie weist ebenfalls eine poröse Struktur auf [14]. Die Kathoden-Teilreaktion findet auf der Oberfläche der Poren der CCL statt, da hier die Protonen aus der Membran, die Elektroden aus dem äußeren Stromkreislauf und die O_2 Moleküle aus dem Hohlraum zusammentreffen. Die beiden Katalysator-Lagen auf der Membran stellen demnach die Elektroden für die Reaktion dar. Auf das MEA folgt eine weitere GDL und schließlich eine weitere Bipolar-Platte, die den Übergang zur darauffolgenden Zelle darstellt. Jeweils an den Enden des Zellstapels werden statt der üblichen Bipolar-Platten Endplatten verbaut, die der Stromabnahme vom Stack dienen. [16]

Die Dicken und Porositäten der einzelnen Lagen sind für die in Kapitel 4 beschriebene Simulation relevant. Sie unterscheiden sich von Hersteller zu Hersteller und waren bei der Bearbeitung dieser Arbeit nicht bekannt. Bei aktuellen Brennstoffzellenstacks kann jedoch in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass die Abmessungen nicht allzu stark vom Stand der Technik abweichen, wie er in Veröffentlichungen der letzten Jahre zu finden ist. Tabelle 1 listet übliche Werte auf.

Der genaue Verlauf der Kanäle in den Bipolar-Platten und die resultierende Oberfläche zwischen Bipolar-Platte und den einzelnen Fluiden waren bei der Bearbeitung dieser Arbeit ebenfalls nicht bekannt. Bei der Simulation des Wärmeübergangs zum Kühlmittel kann diese Einflussgröße jedoch in guter Näherung durch einen aus den vorliegenden Messdaten abgeschätzten Faktor ermittelt werden (siehe Abschnitt 4.1.2).

Lage	Bezeichnung	Zahlenwert
Bipolar-Platten-Dicke	δ_{BIP}	1000 µm [27]
Membran-Dicke	δ_{mem}	25 µm bis 175 µm [21] 30 µm [14] , [18]
CL-Porosität	ε_{CL}	0,53 [14] 0,5 [27] , [18]
CL-Dicke	δ_{CL}	10 µm [14], [27]
GDL-Porosität	ε_{GDL}	0,6 [14], [27] , [18]
GDL-Dicke	δ_{GDL}	300 µm [14], [18] 200 µm [27]

Tabelle 1: Übersicht zu Literaturwerten für die Dicken und Porositäten der einzelnen Lagen eines PEM-Brennstoffzellenstacks

2.3 Strom- und Spannungsverhalten der Brennstoffzelle

Aus der Differenz der Normalpotentiale der beiden Teilreaktionen lässt sich die theoretische reversible Zellspannung einer PEM-Brennstoffzelle zu $U_{rev,0} = 1.23\,V$ bei $25\,°C$ und Standardbedingungen herleiten. Legt man eine Spannung $U > U_{rev}$ an zwei Elektroden in einer wässrigen Lösung an, so kommt es zu einer Elektrolyse und damit zu einer Aufspaltung der Wassermoleküle in H_2 und O_2. Umgekehrt stellt sich eine Spannung $U < U_{rev}$ ein, wenn Wasserstoff und Sauerstoff in ausreichender Konzentration an den jeweiligen Elektroden vorhanden sind. Bei einer realen Brennstoffzelle liegt die Leerlaufspannung U_{ocv} (Zellspannung bei nicht geschlossenem äußerem Stromkreis) aufgrund der Ausbildung von Mischpotentialen an den Elektroden unterhalb des theoretischen Wertes U_{rev}. Wird nun der Stromkreis geschlossen nimmt die Zellspannung in Abhängigkeit der Stromdichte weiter ab. [16]

Im Folgenden wird der Strom in Ampere, der durch eine Zelle fleißt, mit I bezeichnet. Die Stromdichte in Ampere pro Quadratmeter wird mit der aktiven Zellfläche A_{Zelle} definiert als

$$i = \frac{I}{A_{Zelle}} \tag{2.3}$$

Wie in der Brennstoffzellen-Literatur üblich wird die Stromdichte im Folgenden mit einem Kleinbuchstaben bezeichnet. Dabei bezeichnen sowohl I als auch i Gleichströme, die mit der Zeit veränderlich sind.

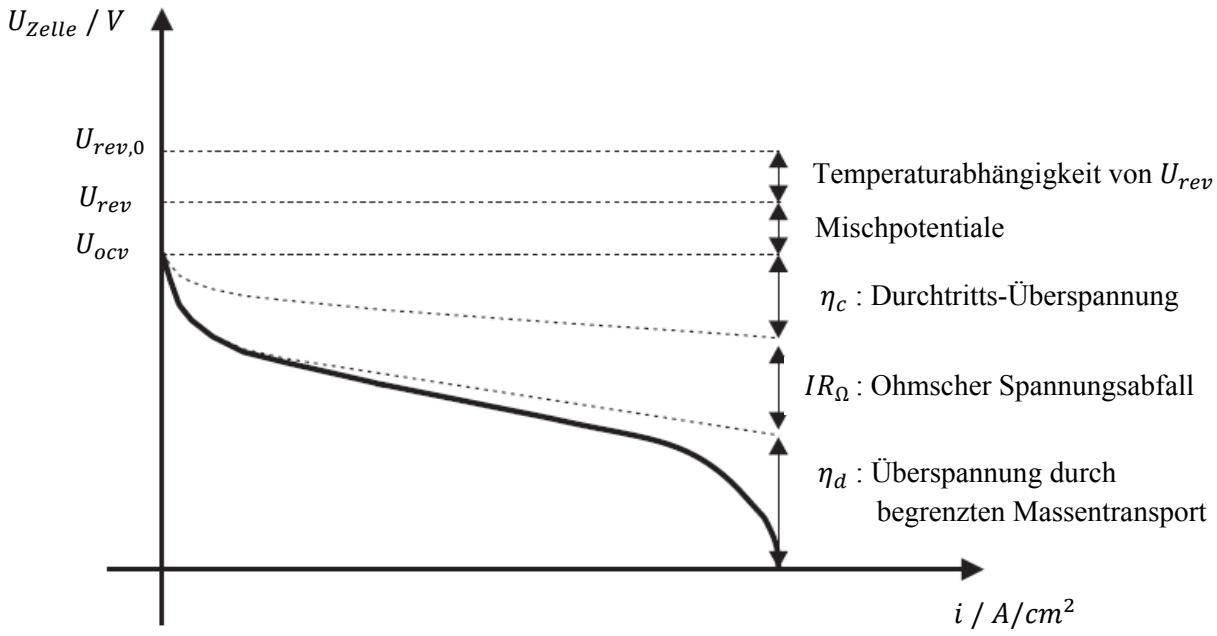


Abbildung 2.1: Kennline einer PEM-Brennstoffzelle im Normalbetrieb, Abbildung aus [21], S.7, Beschriftungen übersetzt und angepasst

Abbildung 2.1 zeigt qualitativ den Spannungsabfall über der Stromdichte bei konstanter Zell-Temperatur. Für die Zellspannung U_{Zelle} gilt mit dem Strom I durch eine Zelle

$$U_{Zelle} = U_{ocv} + \eta_c + \eta_d - IR_\Omega \tag{2.4}$$

Dabei bezeichnet η_c den Spannungsabfall aufgrund der begrenzten (nicht unendlich großen) Reaktionsgeschwindigkeit an den Elektroden. Der Spannungsabfall an der Anode ist vernachlässigbar klein gegenüber dem Spannungsabfall an der Kathode. Die Abweichung von der Leerlaufspannung U_{ocv} wird in der Literatur als Durchtrittsüberspannung bezeichnet (im Englischen activation overpotential). η_c ist abhängig von der Zelltemperatur und der Stromdichte und kommt im gesamten Betriebsbereich zum Tragen. Es sorgt für das nicht-lineare Strom- und Spannungsverhalten im Bereich kleiner Stromdichten. [16]

Der Term IR_Ω beschreibt den ohmschen Spannungsabfall in der Membran und Elektrodenmaterialien. Dabei ist der Widerstand aufgrund der begrenzten Ionenleitfähigkeit der Membran die bestimmende Größe. Der elektrische Wiederstand der Elektroden, GDL, Bipolar-Platte und Verbindungskabel ist im Vergleich dazu vernachlässigbar klein [17]. Dieser Spannungsabfall kommt insbesondere bei mittleren und hohen Stromdichten (Arbeitsbereich der Brennstoffzelle) zum Tragen und sorgt für das lineare Strom- und Spannungsverhalten in diesem Bereich. [16]

η_d bezeichnet den Spannungsabfall aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit von Wassserstoff- und Sauerstoffmolekülen aufgrund von zu langsamer Konvektion und

Diffusion zu den Elektroden. Dieser Spannungsabfall tritt bei hohen Stromdichten auf, da hier die begrenzte Verfügbarkeit der Reaktionspartner geschwindigkeitsbestimmend wird. [16]

Die Leistung des Stacks ergibt sich mit der Anzahl der Einzelzellen im Stack n_{Zelle} zu

$$P_{Stack} = i \cdot A_{Zelle} \cdot U_{Zelle} \cdot n_{Zelle} \tag{2.5}$$

2.3.1 Besonderheiten beim Kaltstart

Besonderheiten im Strom- und Spannungsverhalten der Brennstoffzelle beim Kaltstart ergeben sich in Bezug auf die Betriebsweise und eine zusätzliche Spannungsabnahme bzw. Erhöhung durch verschiedene Effekte.

Betriebsweise

Brennstoffzellen können galvanostatisch, also mit konstanter Stromdichte oder potentiostatisch, also mit konstanter Zellspannung betrieben werden. Im Normalbetrieb werden Brennstoffzellenstacks üblicherweise galvanostatisch betrieben. Wie in unter anderem von Jiang et al. in [15] gezeigt wurde, bietet der potentiostatische Betrieb für das Anfahren beim Kaltstart Vorteile in Bezug auf eine größere Wärmeproduktion und eine schnellere Befeuchtung der Membran. Die Untersuchungen in dieser Arbeit beziehen sich daher auf den potentiostatischen Betrieb.

Im potentiostatischen Fall wird die Zellspannung über einen variablen, geregelten Lastwiederstand konstant gehalten (siehe Abbildung 2.2). Bei Vernachlässigung der Widerstände der Kabel entspricht die Spannung über dem Stack der Spannung, die über der Last abfällt. Würde nun beispielsweise die Zellspannung infolge einer Temperaturerhöhung im Verlauf des Kaltstarts zunehmen, verringert der Regler den Lastwiderstand R_{Last}. Anstatt einer Erhöhung der Zellspannung kommt es dann zu einer Erhöhung der Stromdichte bei gleichbleibender Zellspannung. Der Betriebspunkt des Stacks bewegt sich beim potentiostatischen Kaltstart also nicht auf einer Kennlinie wie sie in Abbildung 2.1 dargestellt ist, sondern bewegt sich auf einer Geraden mit $U_{Zelle} = const$ für die eingestellte konstante Zellspannung und veränderliche Stromdichten. Wie im Folgenden erläutert wird ergibt sich die Stromdichte des jeweiligen Betriebspunktes dabei als Funktion der Zelltemperatur und der Menge an Eis das sich in der Zelle angesammelt hat.

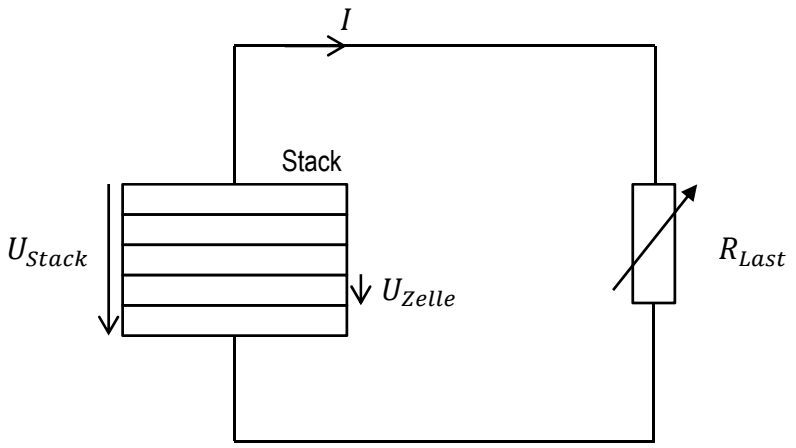


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des potentiostatischen Betriebs

Erhöhter ohmscher Widerstand der Membran beim Kaltstart

Der ohmsche Widerstand der PE-Membran ist abhängig von ihrer Temperatur und ihrem Wassergehalt. Der Wassergehalt λ_{mem} einer PE-Membran wird in der Literatur [18], [25] definiert als Konzentration von Wassermolekülen bezogen auf die Konzentration der SO_3 -Gruppen im Membranmaterial

$$\lambda_{mem} = \frac{C_{mem}^{H_2O}}{C_{mem}^{SO_3}} \tag{2.6}$$

wobei die die Konzentration von SO_3-Gruppen für Nafion $1{,}8 * 10^3\ mol/m^3$ beträgt [14]. Somit ist die Membran für $\lambda_{mem} = 0$ vollkommen trocken. Gesättigt ist die Membran bei einem Wassergehalt von $\lambda_{mem} = 14$ [25]. Im normalen Betrieb das Stacks ist die Membran gesättigt mit Wasser und weist einen konstanten Widerstand im $m\Omega$-Bereich auf. Vor Beginn eines jeden Kaltstarts bzw. beim vorherigen Abschaltvorgang wird der Stack üblicherweise für eine definierte Zeitspanne mit Stickstoff oder Umgebungsluft durchgespült und somit getrocknet [19]. Dies dient dazu, das Einfrieren von im Stack befindlichem Wasser zu vermeiden und eine ausreichende Wasseraufnahmefähigkeit der Membran sicherzustellen (näher beschrieben in Abschnitt 2.5.3). Wie sich später zeigen wird, ist diese Maßnahme essentiell für einen erfolgreichen Kaltstart. Da der Widerstand der Membran mit abnehmendem Membran-Wassergehalt λ_{mem} zunimmt, hat die Trocknung eine Verringerung der Zellspannung bzw. eine Erhöhung der Stromdichte im potentiostatischen Fall zu Beginn des Kaltstart-Vorgangs zur Folge. Während die Membran im Verlauf des Kaltstarts durch das durch die Reaktion erzeugte Wasser befeuchtet wird, verringert sich dieser Widerstand, bis die Membran nach einigen Sekunden mit Wasser gesättigt ist. Darüber hinaus nimmt der Wiederstand der Membran mit steigender Temperatur ab. Abbildung 2.3 zeigt die von Wang et al. [27] gemessene Protonen-Leitfähigkeit von Nafion über der Temperatur sowie den Einfluss des Wassergehalts der Membran. Der Widerstand der Membran hängt mit der Protonen-Leitfähigkeit κ von Nafion über

$$R_{\Omega} = \frac{\delta_{mem}}{\kappa \cdot A_{Zelle}} \tag{2.7}$$

zusammen. δ_{mem} bezeichnet dabei die Dicke der Membran.

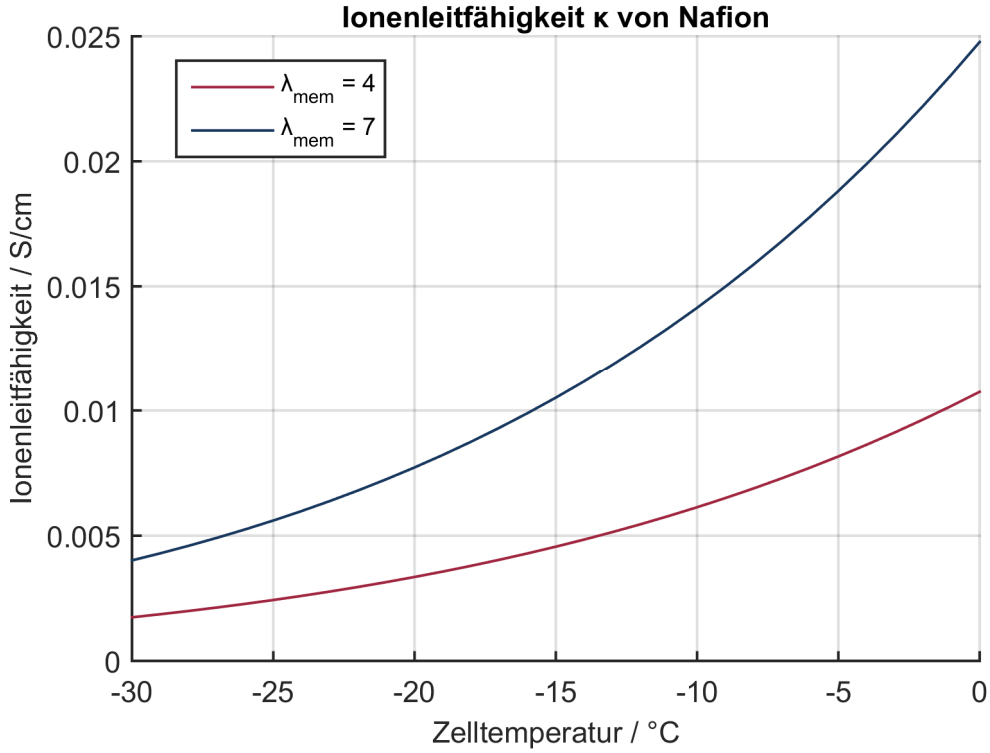


Abbildung 2.3: Protonen-Leitfähigkeit von Nafion über der Temperatur, Daten aus [27]

Erhöhte Durchtrittsüberspannung η_c bei kleinen Temperaturen und Eisbildung

Da die Reaktionsgeschwindigkeit chemischer Reaktionen sich mit der Temperatur verändert, bei der sie ablaufen, nimmt auch die Durchtrittsüberspannung bei kleinen Zelltemperaturen zu. Im Verlauf eines Kaltstarts und der damit einhergehenden Erhöhung der Zelltemperatur ergeben sich somit verschiedene Werte für η_c. Des Weiteren wurde in [17] und [27] gezeigt, dass sich durch das Blockieren der Elektrodenoberfläche durch das beim Kaltstart gebildete Eis die Durchtrittsüberspannung erhöhen kann.

Erhöhte reversible Zellspannung bei kleinen Temperaturen

Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der reversiblen Zellspannung U_{rev} einer PEM-Brennstoffzelle und der Betriebstemperatur [16]. In [17] wurde die Änderung der reversiblen Zellspannung mit der Temperatur zu $0{,}9\ mV/K$ angegeben, sodass sich beispielsweise für eine Temperatur von $-20\,°C$ eine im Vergleich zum Normalbetrieb bei $80\,°C$ erhöhte reversible Zellspannung von $1{,}27\ V$ ergibt.

2.4 Wärmeentwicklung

PEM-Brennstoffzellen setzen in Abhängigkeit des Betriebszustandes etwa 40 % der Reaktionsenthalpie der in den Zellen ablaufenden Reaktion in elektrische Leistung um. Der restliche Teil der Reaktionsenthalpie wird als Abwärme an die Komponenten der Brennstoffzelle abgegeben.

Generell lässt sich die erzeugte Abwärme $\dot{Q}_{pro}$ in einen reversiblen Teil $\dot{Q}_{rev}$ und einen irreversiblen Teil $\dot{Q}_{irrev}$ aufteilen. Nach [17] sind die beiden Anteile zu

$$\dot{Q}_{rev} = \left(-T \cdot \frac{\delta U_{rev}}{\delta T}\right) \cdot I \tag{2.8}$$

mit $U_{rev} = 1{,}23 - 9{,}0 \cdot 10^{-4}(T - 298.15)$ und

$$\dot{Q}_{irrev} = (U_{rev} - U_{Zelle}) \cdot I \tag{2.9}$$

gegeben. $\dot{Q}_{rev}$ beschreibt die Temperaturerhöhung infolge der Entropieänderung der Reaktion in Abhängigkeit von der Temperatur und $\dot{Q}_{irrev}$ die Temperaturerhöhung infolge dessen, dass die Zelle mit einer realen, gemessenen Zellspannung U_{Zelle} betrieben wird, die kleiner als die theorethische reversible Zellspannung U_{rev} ist. $\dot{Q}_{irrev}$ beinhaltet damit die ohmschen Verluste und die übrigen Effekte aus Abschnitt 2.3.1, die zu einer Abnahme der Zellspannung führen.

Im Normalbetrieb wird die Wärme über einen Kühlmittelmassenstrom $\dot{m}_{KM}$ abgeführt. Als Kühlmittel werden bei PEM-Brennstoffzellen Alkohol-basierte Flüssigkeiten eingesetzt, die den Kühlmitteln zur Motorkühlung in der Automobilindustrie ähnlich sind. Für die Kaltstart-Fähigkeit des Stacks muss sichergestellt sein, dass das Kühlmittel auch bei Temperaturen bis $-20\,°C$ noch nicht gefriert.

Weitere Wärmesenken und -Quellen ergeben sich durch die ein- und ausgehenden Luft-/O_2- und H_2-Massenströme und den ausgehenden Massenstrom feuchter Luft bzw. Wasserdampfes. Zudem tritt eine Wärmeabgabe über Rohre und die Oberfläche des Stacks an die umgebenden Bauteile und die Umgebung auf.

2.4.1 Besonderheiten beim Kaltstart

Wenn es bei einem Kaltstart zu Eisbildung kommt, wird zusätzlich zu den oben genannten Termen latente Wärme freigesetzt. Die beim Phasenwechsel des Wassers von flüssig zu fest freigesetzte Wärme ergibt sich mit dem Molenstrom des gefrierenden Wassers $\dot{n}_{ice}$ und der molaren Erstarrungswärme von Wasser h_{sg} zu

$$\dot{Q}_{sg} = \dot{n}_{ice} \cdot h_{sg} \tag{2.10}$$

Für den in eine Zelle eingebrachten Wärmestrom gilt dann

$$\dot{Q}_{pro} = \dot{Q}_{rev} + \dot{Q}_{irrev} + \dot{Q}_{sg} \tag{2.11}$$

Dieser Wärmestrom hat beim Kaltstart eine Erwärmung der Komponenten der Brennstoffzelle sowie eine Erwärmung des Kühlmittels zur Folge. Eine Erwärmung bzw. Abkühlung der übrigen Massenströme (Luft/O_2, H_2, H_2O) findet ebenfalls statt. Da

diese Massenströme jedoch deutlich kleiner als der Kühlmittelmassenstrom sind, spielt dieser Aspekt nur eine untergeordnete Rolle. Auch die Wärmeabgabe über Rohrverbindungen und über die Oberfläche des Stacks ist bei ausreichender Isolierung klein im Vergleich zur Wärmeabgabe an das Kühlmittel.

2.5 Wasserhaushalt von Brennstoffzellen

Der Wasserhaushalt von Brennstoffzellen ist von entscheidender Bedeutung für Wirkungsgrad, Lastaufschaltvermögen und Kaltstartfähigkeit. Während bei normalen Betriebstemperaturen von $50\,°C$ bis $80\,°C$ die Austrocknung der Membran und die damit verbundene Zunahme des Widerstands problematisch ist, ist beim Kaltstart insbesondere der Abtransport des durch die Reaktion entstehenden Wassers wichtig. Da die Elemente der Zelle zu Beginn des Kaltstarts Temperaturen von unter $0\,°C$ haben, gefriert das entstehende Wasser in der Zelle, wenn es nicht unmittelbar entfernt werden kann. Von Oberholzer wurde in [21] gezeigt, dass das Wasser, das sich in der Membran der Zellen befindet, aufgrund der Mikrostruktur und des chemischen Aufbaus der Membran auch bei Temperaturen unterhalb von 0 °C nicht gefriert. Ein Blockieren der feinen Kanäle der Bipolar-Platten durch Eis spielt kaum eine Rolle [17],[21]. Die Poren der CCL sind daher der kritische Bereich, in dem nicht zu viel Eis gebildet werden darf [17],[14].

Für die Wasser-Massenstrombilanz in den Poren ergibt sich

$$\dot{m}_{pro} - \dot{m}_{Abluft} - \dot{m}_{Diffusion} - \dot{m}_{Eis} = 0 \tag{2.12}$$

Im Folgenden werden die in die Poren zufließenden bzw. aus den Poren abfließenden Wasser-Massenströme beschrieben.

2.5.1 Zufließende Massenströme

Durch die Reaktion wird in den Poren der kathodenseitigen Elektrode (CCL) ein Wasser-Massenstrom $\dot{m}_{pro}$ erzeugt, welcher proportional zur Stromdichte ist:

$$\dot{m}_{pro} = M_{H_2O} \cdot \frac{i \cdot A_{Zelle}}{2F}(1 + n_d) \tag{2.13}$$

Dabei steht M_{H_2O} für die molare Masse von Wasser und F für die Faraday-Konstante. Für beim Kaltstart typische Stromdichten von $0{,}3..0{,}5\,A/cm^2$ ergeben sich damit bezogen auf die Zellfläche Wasser-Massenströme in der Größenordnung um $0{,}05\,mg/(s * cm^2)$. Es wird zudem aufgrund des elektro-osmotischen Effektes des Ladungstransports durch die Protonen in der Membran ein Wasser-Massenstrom aus der Membran zur Elektrode auf der Kathodenseite befördert [17]. Dieser Effekt wird durch den Koeffizienten n_d berücksichtigt. Nach [17] kann beim Kaltstart $n_d = 0.5$ angenommen werden.

Des Weiteren kann durch die eingehenden Luft- bzw. Sauerstoffmassenströme ebenfalls Wasser in die Kathodenseite der Zelle eingetragen werden. Der Wassereintrag durch den Luft- bzw. Sauerstoffmassenstrom ist beim Kaltstart ist jedoch vernachlässigbar gering, da der Sättigungspartialdruck von Wasserdampf in der Umgebungsluft bei niedrigen Temperaturen vergleichsweise klein ist. Auf der Anoden-

Seite kann ein Wassereintrag durch eine gezielte Befeuchtung des Wasserstoff-Massenstroms zustande kommen, dieser Effekt spielt beim Kaltstart jedoch keine Rolle.

2.5.2 Abfließende Massenströme im Normalbetrieb

Im Normalbetrieb (Betriebstemperatur über 50 °C) wird das durch die Reaktion produzierte Wasser vollständig durch den Sauerstoff- bzw. Luftmassenstrom auf der Kathodenseite sowie durch den Wasserstoff-Massenstrom auf der Anodenseite über die GDLs und die Kanäle der Bipolar-Platten aus dem Stack ausgetragen. Die Membran ist in diesem Fall gesättigt mit Wasser und spielt bei keine Rolle. Der vom Kathodenabgasstrom aus der Zelle maximal austragbare Wasser-Massenstrom ergibt sich nach [17] zu

$$\dot{m}_{Abluft} = M_{H_2O} \cdot \lambda_{O2} \frac{i \cdot A_{Zelle}}{4F} \frac{1}{x_{O2}} \frac{p_{sat}^{H2O}}{p_{Kathode}} \tag{2.14}$$

p_{sat}^{H2O} steht dabei für den von der Temperatur abhängigen Sättigungspartialdruck von Wasserdampf in Luft, welcher über die Antoine-Gleichung berechnet werden kann. $p_{Kathode}$ beschreibt den auf der Kathodenseite herrschenden Druck. Da der Sättigungspartialdruck von Wasserdampf und damit die Menge des maximal vom Kathodenabgas aufnehmbaren Wassers mit steigender Temperatur der Kathodenabluft zunimmt, ist dieser Vorgang abhängig von den Umgebungstemperaturen und der Temperatur der Zelle.

2.5.3 Zusätzliche abfließende Massenströme beim Kaltstart

Zu Beginn des Kaltstarts gibt es einen weiteren Mechanismus, durch den das durch die Reaktion erzeugte Wasser aus den Poren der CCL entfernt wird. Wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben wird der Stack beim Abschalten vor einem Kaltstart mittels Durchspülen mit Stickstoff oder Umgebungsluft getrocknet. Die nicht mit Wasser gesättigte Polymermembran ist dann in der Lage, durch Diffusion einen Teil des in den Poren entstehenden Wassers aufzunehmen. Die Rate mit der das Wasser in die Membran diffundiert ist dabei begrenzt. Der von der Membran aufgenommene Wasser-Massenstrom ist bis zu 10 mal so groß wie der bei niedrigen Temperaturen vom Kathodenabgas ausgetragene Massenstrom und ist somit von entscheidender Bedeutung bei der Berechnung der Eisbildung. Die zugrundeliegenden Gleichungen werden in Abschnitt 4.1.4 beschrieben.

2.5.4 Eisbildung und Überflutung der Zelle

Da die aus den Poren der CCL abfließenden Wasser-Massenströme durch verschiedene Faktoren begrenzt sind, kommt es in manchen Betriebszuständen vor, dass mehr Wasser produziert wird als durch Diffusion in die Membran und über den Kathodenabgasstrom entfernt werden kann. Bei Zell-Temperaturen unter 0 °C gefriert dieses überschüssige Wasser in den Poren der CCL. Die Menge des Eises in der Zelle wird in der Literatur zum Kaltstart von Brennstoffzellen [17], [27], [14] als Volumenanteil s_{Eis} des Eises am Volumen der Poren der CCL definiert:

$$s_{Eis} = \frac{V_{Eis}}{V_{Poren}} \tag{2.15}$$

Das Volumen des in den Poren der CCL befindlichen Eises kann durch Integration des Molenstroms $\dot{n}_{Eis}$ aus der Wasser-Bilanz bestimmt werden

$$V_{Eis} = \int \frac{\dot{n}_{Eis} \cdot M_{H_2O}}{\rho_{Eis}} dt \quad , \tag{2.16}$$

das Volumen der Poren der CCL kann nach [25] mit der Porösität ε_{CCL} und der Dicke δ_{CCL} der CCL zu

$$V_{Poren} = \varepsilon_{cl} \cdot \delta_{cl} \cdot A \tag{2.17}$$

abgeschätzt werden.

Bei Zelltemperaturen oberhalb von 0 °C sammelt sich das Produktwasser und das eventuell vorhandene Schmelzwasser als flüssiges Wasser in der Zelle, was die Überflutung der Zelle zur Folge haben kann (in der englischsprachigen Literatur als „Flooding“ bezeichnet). Sowohl das Gefrieren des Eises in den Poren der CCL als auch das Überfluten der Zelle mit flüssigem Wasser sind hinderlich für den vorgesehenen Betrieb der Brennstoffzellen, da sie die maximale Leistung des Stacks begrenzen.

3 Experimentelle Vorarbeit

In diesem Kapitel werden die der Simulation zugrunde liegenden Messdaten vorgestellt. Die zur Kalibrierung und Validierung des Simulationsmodells verwendeten Messreihen wurden vor Beginn der vorliegenden Arbeit vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt erfasst und sind in von Montaner Ríos et al. in [19] veröffentlicht worden. Es standen umfangreiche Messreihen zur Validierung zur Verfügung. Im Folgenden werden daraus zwei exemplarische Kaltstart-Versuche vorgestellt, die die beiden möglichen Verläufe eines Kaltstarts zeigen. Eine umfassende Auswertung der Messreihen findet sich in [19].

3.1 Versuchsaufbau

Der Aufbau des Versuchsstands ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Kaltstart-Versuche wurden an Stacks mit einer Leistung im Bereich einiger kW durchgeführt. Weitere Details zu den untersuchten Stacks und den Versuchsbedingungen können im Rahmen dieser Arbeit nicht veröffentlicht werden. Vor Beginn eines jeden Kaltstarts bzw. nach Beenden des vorherigen Versuchs wurde der Stack für eine definierte Zeit und bei einer definierten Zelltemperatur mit Stickstoff durchspült, um Wasser aus den Zellen zu entfernen sowie um den Membranwassergehalt herabzusetzen und somit vergleichbare Anfangsbedingungen zu schaffen. Zum Abkühlen des Stacks auf die untersuchten Temperaturen von bis zu -20 °C wurde das Kühlmittel mittels eines Wärmetauschers kontrolliert auf die entsprechende Temperatur heruntergekühlt und durch den Stack gepumpt, bis dieser die gewünschte Temperatur erreichte. Anschließend wurde der Stack im potentiostatischen Betrieb angefahren. Die Luft in der Umgebung des Stacks wurde nicht gekühlt. Aufgrund des geringen Wärmeeintrags durch die Umgebungsluft in den untersuchten Zeitspannen und bei den vorliegenden thermischen Massen ist der Unterschied zu Kaltstarts unter realen Bedingungen, bei denen auch die Lufttemperatur in der Umgebung des Stacks bis zu -20 °C beträgt, jedoch ausreichend gering. Die Temperaturen der eingehenden Massenströme von O_2 und H_2 waren bei den Versuchen bekannt, eine Abkühlung der Gase vor Eintritt in den Stack fand jedoch nicht statt. Aufgrund der vergleichsweise kleinen H_2- und Luft- bzw. O_2-Massenströme führt auch dieser Einfluss nur zu einem ausreichend kleinen Unterschied zu Kaltstarts unter realen Bedingungen.

Während des Kaltstarts wurden unter anderem die Stromdichte i, die am gesamten Stack anliegende Spannung U_{Zelle} sowie die Kühlmitteltemperaturen am Eingang und Ausgang des Stacks gemessen.

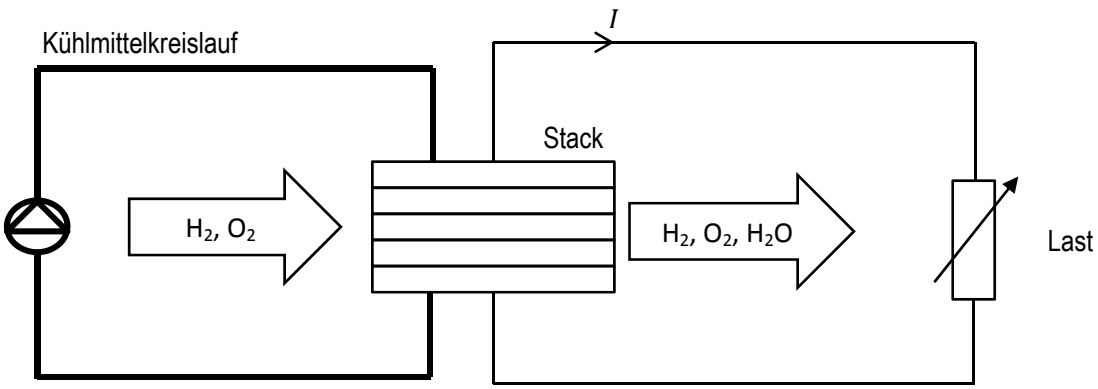


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

3.2 Beispielhafter Verlauf eines Kaltstarts

Das Ende eines Kaltstarts wird im Rahmen dieser Arbeit als der Zeitpunkt definiert, bei dem eine Leistungsabgabe von 50% der Nennleistung und eine Zelltemperatur oberhalb von 0 °C vorliegen oder bei dem es zum Abbruch des Anfahrvorgangs kommt. In diesem Abschnitt werden charakteristische Größen für einen erfolgreichen und einen nicht optimal verlaufenen Kaltstart vorgestellt. Im Rahmen dieser Arbeit werden die beiden Kategorien wie folgt charakterisiert:

- Erfolgreicher Kaltstart: Die Stromdichte steigt kontinuierlich an, es kommt nicht zu einem Einbruch der Stromdichte aufgrund von Eisbildung. In Anlehnung an die Ziele des U.S. Department of Energy für die Kaltstartfähigkeit von PEM-Brennstoffzellen in mobilen Anwendungen für das Jahr 2020 [26] wird eine Zelltemperatur von 0 °C und eine Leistung von 50 % der Nennleistung in unter 30 s erreicht (das Ziel wird in [26] für einen Kaltstart von -20 °C aus definiert).
- Nicht optimal verlaufener Kaltstart: Es kommt zu dem charakteristischen Einbruch der Stromdichte nach einigen Sekunden aufgrund von zu stark ausgeprägter Eisbildung. Das Ziel von 50 % der Nennleistung nach 30 s kann nicht erreicht werden.

3.2.1 Erfolgreicher Kaltstart

Als Beispiel für einen erfolgreich verlaufenen Kaltstart wird ein Kaltstart von einer Anfangstemperatur von etwa -10 °C vorgestellt. Die Zellspannung wurde hier auf $U_{Zelle} = 0{,}55\,\mathrm{V}$ geregelt. Der Stack wurde mit reinem Sauerstoff betrieben, die Spüldauer mit Stickstoff vor Beginn des Versuchs betrug 3 Minuten. Abbildung 3.2 zeigt die Zeitverläufe für eine Auswahl der gemessenen Größen.

Bei Anlegen der Last bei $t = 0.5\,s$ steigt die Stromdichte sprungartig von $0\,A/cm^2$ auf $0{,}32\,A/cm^2$an. Die Spannung fällt bei Anlegen der Last von der Leerlaufspannung auf den geregelten Wert von $0{,}55\,V$ und bleibt ab diesem Zeitpunkt konstant. Da zu diesem Zeitpunkt keinerlei Eis in der Zelle vorhanden ist, hängt die Stromdichte bei vorgegebener Spannung nur von der Zelltemperatur und der Membranfeuchte ab. Demzufolge steigt die Stromdichte im Verlauf des Kaltstarts mit der Befeuchtung der Membran durch das produzierte Wasser und der zunehmenden Erwärmung der Zelle durch die Abwärme an. Die Leistung des Stacks ist bei konstant gehaltener Spannung über dem Stack proportional zur Stromdichte (vgl. Gleichung **(2.6)**). Im Diagramm ist

die elektrische Leistungsabgabe des Stacks bezogen auf seine Nennleistung aufgetragen. Wie den Daten zu entnehmen ist, wird eine Leistungsabgabe von 50% der Nennleistung bei $t = 3\ s$ erreicht. Die Kühlmitteltemperaturen unterscheiden sich zu Beginn des Versuchs um einige °C. Es ist anzunehmen, dass die Temperatur des Stacks bei $t = 0\ s$ etwa mittig zwischen der Kühlmitteltemperatur am Eingang und der am Ausgang liegt. Im Verlauf des Kaltstarts steigt die Kühlmitteltemperatur am Ausgang des Stacks an. Bei $t = 15\ s$ wird 0 °C erreicht. Da die Wärme durch die Reaktion in den MEAs der einzelnen Zellen eingebracht wird und die Wärmeübertragung von den Bipolar-Platten an das Kühlmittel begrenzt ist, liegt die Temperatur der Zellen geringfügig über der Temperatur des Kühlmittels am Ausgang und erreicht den Wert von 0 °C bereits einige Sekunden früher. Auch die Kühlmitteltemperatur am Eingang des Stacks steigt im Verlauf des Kaltstarts an. Aufgrund der thermischen Masse der Pumpe und der Rohrleitungen, welche zu Beginn des Kaltstarts ebenfalls -9 °C haben, wird das Kühlmittel nach Verlassen des Stacks wieder abgekühlt, sodass es nach dem Durchlaufen des noch kalten Kühlkreislaufs am Eingang des Stacks eine geringere Temperatur besitzt als am Ausgang.

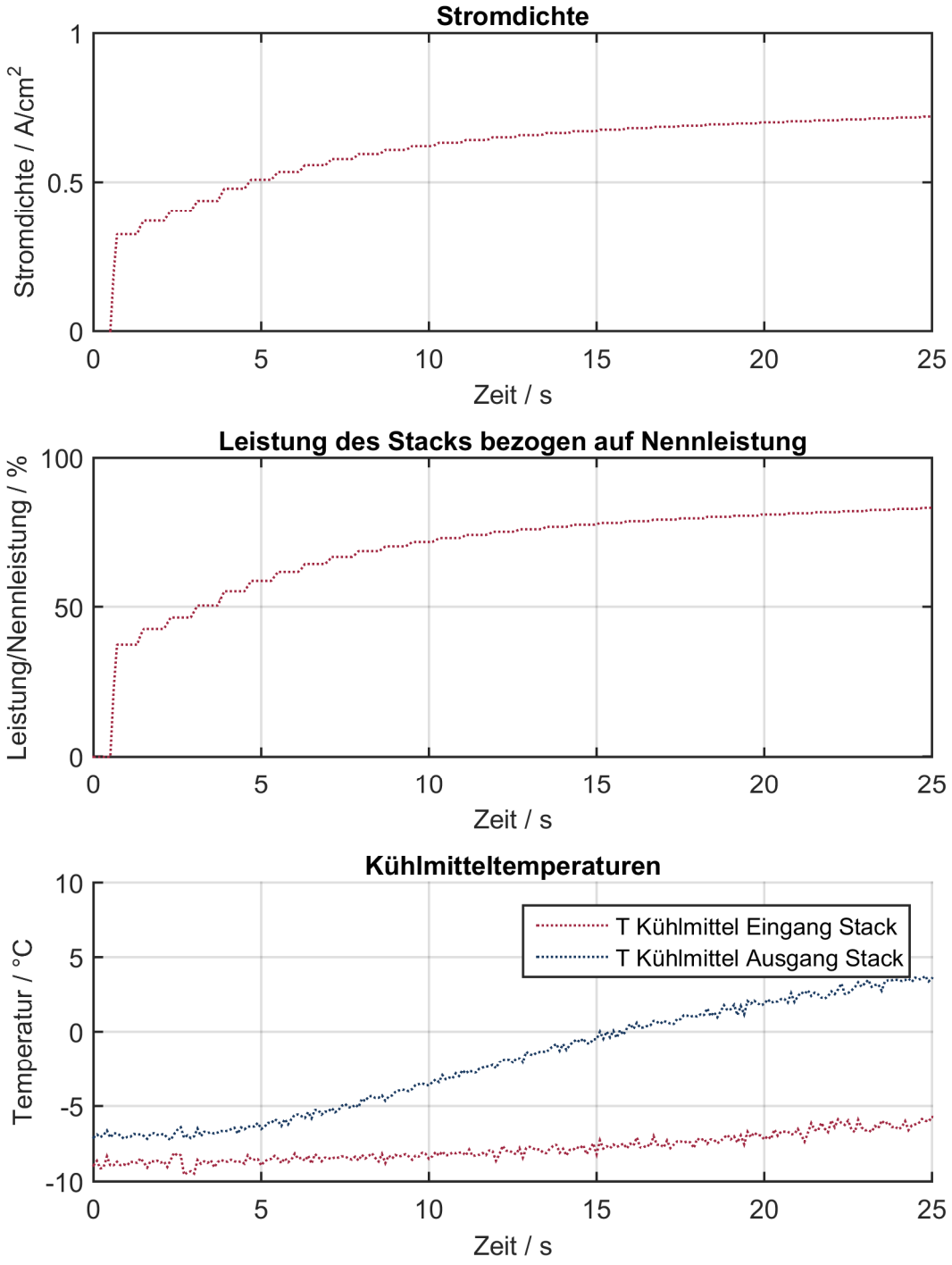


Abbildung 3.2: Zeitverläufe charakteristischer Größen für einen erfolgreichen Kaltstart, Messdaten von Montaner Ríos et al., veröffentlicht in [19]

3.2.2 Nicht optimal verlaufener Kaltstart

Als Beispiel für einen nicht optimal verlaufenen Kaltstart wird ein Kaltstart von etwa -20 °C aus vorgestellt. Die Zeitverläufe ausgewählter Messgrößen des Versuchs sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Abgesehen von der tieferen Anfangstemperatur waren die Parameter dieses Versuchs identisch mit denen des erfolgreichen Kaltstarts aus Abschnitt 3.2.1. Auch bei diesem Versuch liegt ab $t = 0.3s$ eine im gesamten dargestellten Zeitraum durch einen Regler konstant auf $0.55\ V$ gehaltene Zellspannung an. Zu Beginn steigt die Stromdichte bei Anlegen der Last sprungartig von $0\ A/cm^2$auf $0{,}28\ A/cm^2$ an. Die kleinere Stromdichte zu Beginn des Kaltstarts im Vergleich zum anderen Versuch ergibt sich aus dem höheren ohmschen Widerstand der Membran bei kleinen Temperaturen und der Temperaturabhängigkeit der Überspannung und der reversiblen Zellspannung. Im Unterschied zum erfolgreichen Kaltstart fällt die Stromdichte ab $t = 4\ s$ auf einen sehr kleinen Wert ab. Dies führt zu dem dargestellten Einbruch der Leistungsabgabe des Stacks nach einigen Sekunden. Grund hierfür ist die Eisbildung: Die Reaktion erzeugt in den ersten Sekunden nicht genug Wärme, um die Zelltemperatur auf 0 °C anzuheben, bevor es zum Verstopfen der Poren mit gefrierendem Produktwasser kommt. Aufgrund dieser Eisbildung erhöht sich der Betrag der Überspannung, was zu einem Abfall der Zellspannung führen würde. Da diese jedoch durch den Regler mittels einer Anpassung des Lastwiderstands konstant gehalten wird, führt die Eisbildung zu einer Abnahme der Stromdichte [19]. Wären die Oberflächen der CCL der einzelnen Zellen vollständig durch das Eis blockiert, würde die Zellspannung auf 0V abfallen und die Reaktion würde vollständig zum Erliegen kommen. Da dies nicht der Fall ist, ist zu vermuten, dass es auf der aktiven Fläche der Zelle kleine Bereiche gibt, die nicht vom Eis blockiert sind und eine Reaktion und somit einen kleinen Stromfluss zulassen. Die hier gezeigte Stromdichte wurde durch das Messen des Stromes an den äußeren Klemmen ermittelt (normiert mit der Zellfläche). In der Realität können jedoch auch nicht gleichmäßig verteilte Stromdichte-Verteilungen über der Zellfläche auftreten [18]. Durch das Eis wird letztendlich die aktive Fläche der Zellen verkleinert [17]. Es können daher lokal höhere Stromdichten auftreten, als es die durch das Messen des Stromes an den äußeren Klemmen ermittelten Werte vermuten lassen.

Im Zeitraum von $t = 50\ s$ bis $t = 390\ s$ kommt es durch die bei der Reaktion erzeugte Wärme zu einer langsamen Erwärmung des Stacks und des Kühlmittels. Da der durch die Reaktion eingebrachte Wärmestrom aufgrund der kleinen Stromdichte betragsmäßig deutlich kleiner ist als beim erfolgreichen Kaltstart, dauert die Erwärmung des Stacks auf 0 °C entsprechend länger. Bei $t = 390\ s$ erreicht die Temperatur des Kühlmittels am Ausgang des Stacks 0 °C. Kurz darauf ist ein deutlicher Anstieg der Stromdichte zu beobachten, da ab hier das Eis in den Zellen schmilzt. Aufgrund der von diesem Zeitpunkt an deutlich erhöhten Wärmeproduktion steigen ab hier auch die Temperaturen des Kühlmittels schneller an. Da im Verlauf der langsamen Erwärmung bis $t = 390\ s$ kontinuierlich zusätzliches Wasser produziert wurde, hat sich bei $t = 390\ s$ in den Zellen eine vergleichsweise große Menge Eis angesammelt. Durch das Schmelzen des Eises sammelt sich daher nach $t = 400\ s$ mehr Wasser in den Zellen an, als durch den Kathoden- und Anodenabgasstrom unmittelbar ausgetragen werden kann. Es kommt infolge dessen ab etwa $t = 400\ s$ zu einer Überflutung der Zellen mit Wasser [19], welche sich ebenfalls negativ auf die erreichbare Stromdichte auswirkt (im Englischen flooding). Dementsprechend steigt die

Leistung des Stacks auch nach Schmelzen des Eises nicht unmittelbar auf höhere Werte an. Wie in [19] gezeigt wird, wird bei diesem nicht optimal verlaufenen Kaltstart eine Leistung von 50% der Nennleistung erst mehrere Minuten nach dem erneuten Anstieg der Stromdichte erreicht.

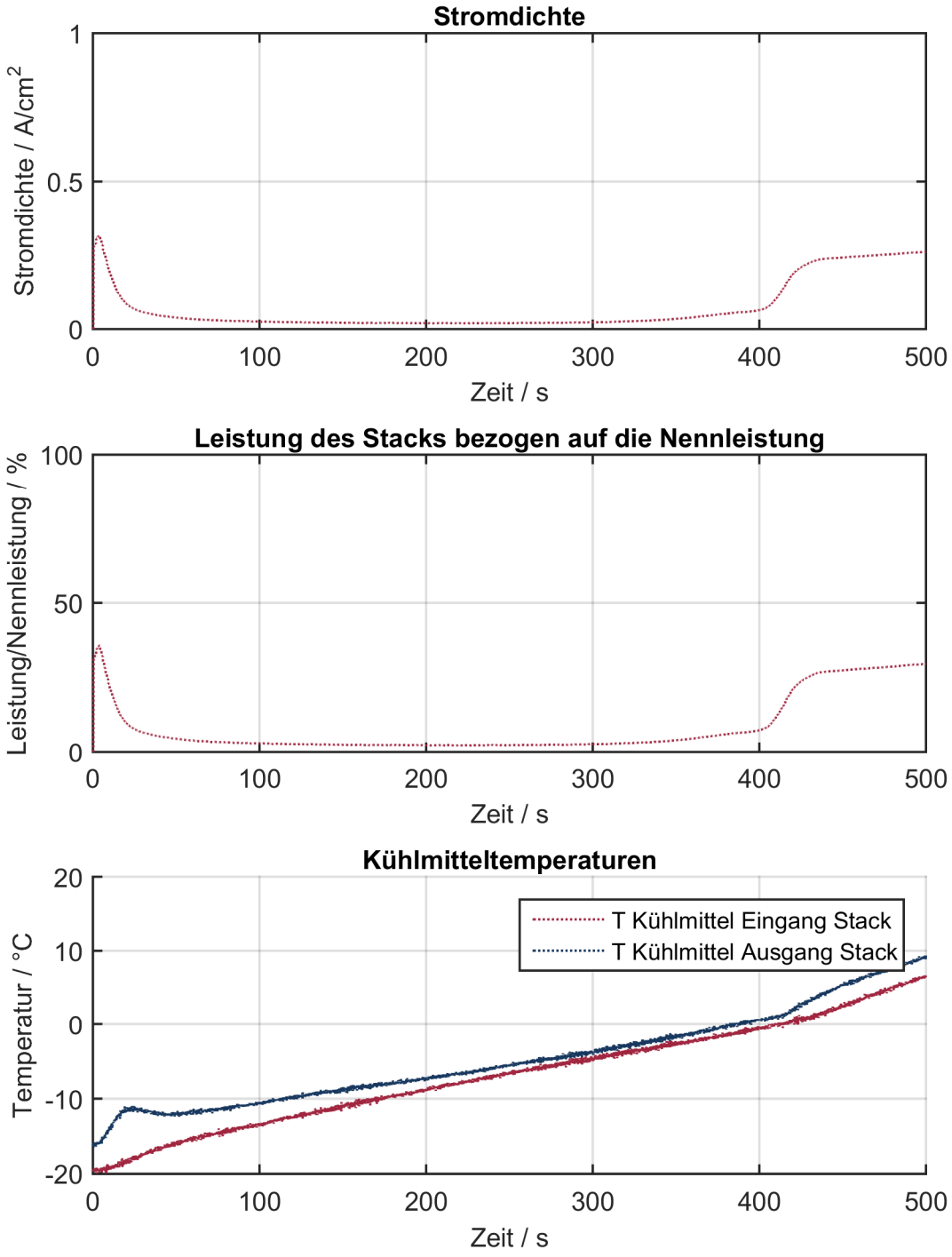


Abbildung 3.3: Zeitverläufe charakteristischer Größen für einen nicht optimal verlaufenen Kaltstart, Messdaten von Montaner Ríos et al., veröffentlicht in [19]

4 Simulation

Zur Abschätzung des Verhaltens von verschiedenen Brennstoffzellenstacks beim potentiostatischen Kaltstart und zur Abschätzung des Einflusses verschiedener Parameter auf die Kaltstartfähigkeit wurde das Verhalten des Stacks in einer Systemsimulation simuliert. Dazu wurde auf der Grundlage von in der Literatur beschriebenen Modellen [27], [17], [14], [23] ein Modell in Matlab/Simulink erstellt.

Zur genauen Abschätzung der Zeit bis zum Beginn der Eisbildung ist es notwendig, die Systemsimulation durch ein Teilmodell zu erweitern, das die partielle Differentialgleichung der Diffusionsvorgänge für eine örtlich in einer Dimension diskretisierte Membrangeometrie löst. Das im Rahmen dieser Arbeit erstellte Modell bildet die Temperaturerhöhung, Eisbildung und Leistungsabgabe des Stacks beim Kaltstart im Temperaturbereich bis zu einer Zelltemperatur von 0 °C ab, und lässt somit eine Abschätzung zu, ob ein Kaltstart mit den entsprechenden Eigenschaften des Stacks und den verschiedenen Betriebsparametern erfolgreich verlaufen würde oder nicht. Darüber hinaus lässt sich mit dem Modell abschätzen, wie lange es mit den gewählten Parametern bei einem erfolgreichen Kaltstart dauert, bis 50% der Nennleistung des Stacks erreicht werden. Eine Modellierung von Effekten bei Zelltemperaturen über 0 °C wie der möglichen Überflutung (engl. flooding) des Stacks und des Zeitraumes, bis 100% der Nennleistung erreicht werden, sind im Umfang dieser Arbeit nicht enthalten.

Abschnitt 4.1 beinhaltet die Beschreibung des Modells und der zugrundeliegenden Annahmen. Im darauffolgenden Abschnitt 4.2 wird die Validierung des Modells mit den zugrundeliegenden Messdaten beschrieben.

4.1 Modellierung der physikalischen Effekte

Die grundlegenden Effekte, die beim Kaltstart von PEM-Brennstoffzellen in Bezug auf das Strom- und Spannungsverhalten, den Wasserhaushalt und die Wärmebilanz eine Rolle spielen, werden in Kapitel **2** genannt. Die Umsetzung der dort beschrieben Effekte im Simulationsmodell wird in diesem Abschnitt beschrieben.

4.1.1 Strom- und Spannungsverhalten

Die Modellierung des Strom- und Spannungverhaltens erfolgt in Anlehnung an die Kaltstart-Modelle von Wang et al. [27] und Mao et al. [17]. Bei der Modellierung des Strom- und Spannungsverhaltens wird die Annahme getroffen, dass der Regler den Lastwiderstand so schnell anpassen kann, dass eine konstante Zellspannung U_{Zelle} angenommen werden kann. Des Weiteren wird angenommen, dass die Zellspannung in jeder Zelle des Stacks gleich groß ist. Da die Spannungen der Einzelzellen im potentiostatischen Betrieb nicht einzeln geregelt werden, sondern nur die gesamte am Stack anliegende Spannung und damit die durchschnittliche Spannung der Einzelzellen, kann es in der Realität zu kleineren Spannungsunterschieden zwischen den einzelnen Zellen kommen.

Zur Abschätzung der Überspannung η wird auf die analytische Herleitung dieser Größe basierend auf der Butler-Volmer-Gleichung von Wang et al. in [27] zurückgegriffen. Die

Überspannung einer PEM-Brennstoffzelle wird in dort als Funktion der Stromdichte i, der Zelltemperatur T_{Zelle}, der Sauerstoff-Konzentration auf der Kathodenseite $C_{CCL}^{O_2}$ und des Volumenanteils des Eises in den Poren der CCL s_{Eis} hergeleitet. Dabei wurde die Annahme einer über die Zellfläche konstanten Stromdichte getroffen. Nach [27] setzt sich die Überspannung η aus 4 Anteilen zusammen:

$$\eta = \eta_0 + \eta_T + \eta_{ice,1} + \eta_{ice,2}$$

$$mit \quad \begin{aligned} \eta_0 &= f\left(i, T_{Zelle}, C_{CCL}^{O_2}\right) \\ \eta_T &= f(T_{Zelle}) \\ \eta_{ice,1} &= f(T_{Zelle}, s_{Eis}) \\ \eta_{ice,2} &= f(T_{Zelle}, s_{Eis}) \end{aligned} \tag{4.1}$$

Der erste Term η_0 gibt dabei die Überspannung an der Oberfläche der CCL für eine konstante Austausch-Stromdichte (in der englischsprachigen Literatur: exchange current density) auf der Kathodenseite und den Fall, dass kein Eis in der Zelle vorhanden ist, an. Er ist abhängig von dem Logarithmus der Stromdichte $\ln(i)$, was zu dem nichtlinearen Strom-und Spannungsverhalten der Brennstoffzelle im Bereich des Anfahrens führt. Für den Betrieb mit reinem Sauerstoff und mit Umgebungsluft ergeben sich dabei aufgrund der Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration an der Kathodenseite $C_{CCL}^{O_2}$ verschiedene Werte für η_0. Der zweite Term η_T bezieht den Einfluss der Temperaturabhängigkeit der Austausch-Stromdichte $i_{0,c}$ mit ein. Die beiden Terme $\eta_{ice,1}$ und $\eta_{ice,2}$ beschreiben die zusätzliche Erhöhung der Überspannung durch die Eisbildung und die damit einhergehende Verkleinerung der zur Verfügung stehenden Katalysatoroberfläche. Eine ausführlichere Beschreibung der Größen in Gleichung **(4.1)** findet sich in Anhang A. Es ist zu beachten, dass die Überspannung η in der Herleitung von [27] als Spannungsabfall von der reversiblen Zellspannung U_{rev} definiert ist, und nicht wie die Durchtrittsüberspannung η_c in [16] und Gleichung **(2.4)** von der Leerlaufspannung U_{ocv} aus. Die mit Gleichung **(4.1)** nach [27] berechneten Überspannungen stehen in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten für PEM-Brennstoffzellen, wie sie beispielsweise von Das et al. in [6] veröffentlicht wurden.

Abbildung 4.1 stellt den Verlauf von η bei verschiedenen Eisanteilen in den Poren der CCL und verschiedenen Zelltemperaturen dar. Von besonderer Bedeutung ist der starke Anstieg des Betrags der Überspannung, wenn der Volumenanteil des Eises in den Poren der CCL s_{Eis} einen Wert von 0,7 übersteigt. Dieser Anstieg der Überspannung führt zum Abfall der Stromdichte beim Blockieren der CCL-Oberfläche durch das gebildete Eis, wie es in Abschnitt 3.2.2 für den nicht optimal verlaufenen Kaltstart beobachtet werden kann.

Da die zusätzliche Überspannung η_d bei begrenzter Verfügbarkeit von Wassserstoff- und Sauerstoffmolekülen erst bei hohen Stromdichten auftritt, die im Verlauf des Kaltstarts und im untersuchten Temperaturbereich nicht erreicht werden, ist diese Größe nicht im Modell enthalten.

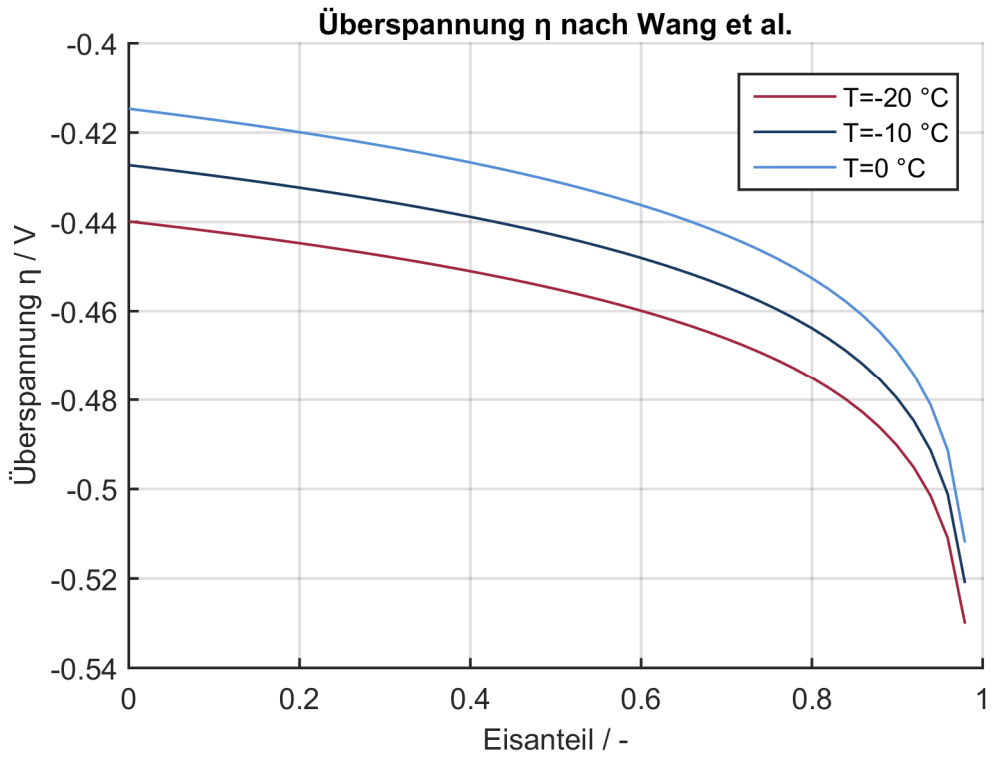


Abbildung 4.1: Verlauf der Überspannung bei verschiedenen Eisanteilen in den Poren der CCL und verschiedenen Zelltemperaturen nach Wang et al. [27]

Der ohmsche Widerstand R_Ω setzt sich im Modell zusammen aus dem Widerstand der Membran und dem Widerstand der CL. Die ohmschen Widerstände von der Elektroden, GDL, Bipolar-Platte und Verbindungskabeln sind nach [17] im Vergleich dazu vernachlässigbar klein und werden nicht modelliert. Der Widerstand R_Ω ergibt sich dann zu

$$R_{\Omega,ges} = R_{\Omega,mem} + R_{\Omega,CL} \tag{4.2}$$

wobei sich die einzelnen Anteile nach [27] und [17] zu

$$R_{\Omega,mem} = \frac{\delta_{mem}}{\kappa_{mem} \cdot A_{Zelle}} \tag{4.3}$$

und

$$R_{\Omega,CL} = \frac{\delta_{CL}}{\kappa_{CL} \cdot 2{e_{CL}}^{1,5} \cdot A_{Zelle}} \tag{4.4}$$

berechnen lassen. κ_{mem} und κ_{CL} sind die für jeden Zeitschritt neu für die momentane Membranfeuchte und Zelltemperatur berechneten Werte der Protonenleitfähigkeit von Nafion in $S/m = 1/(\Omega * m)$. Aufgrund der porösen Struktur der Katalysatorschicht (CL) und der Tatsache, dass sie nur anteilig aus protonenleitfähigem Material besteht, wird deren Protonenleitfähigkeit mit dem Faktor $2{e_{CL}}^{1,5}$ multipliziert. e_{CL} steht für den Anteil des protonenleitfähigen Materials und wird in Anlehnung an [14] auf 0.15 geschätzt. Der Faktor 2 und der Exponent 1,5 ergeben sich aus der Porösität des Materials [17].

Zur Berechnung der Protonenleitfähigkeit von Nafion in Abhängigkeit vom Wassergehalt λ_{mem} und Temperatur der Membran bzw. der CL wird der folgende in [27] angegebene und auf Messungen basierende Zusammenhang verwendet:

$$\begin{aligned}
&f\ddot{u}r\ \lambda_{mem} < 1{,}57: \\
&\quad \kappa_{nafion} = exp\left[4029 \cdot \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{T}\right)\right] \cdot (0{,}00432 \cdot 1{,}57 - 0{,}00662) \\
&f\ddot{u}r\ 1.75 \leq \lambda_{mem} \leq 7.22 \\
&\quad \kappa_{nafion} = exp\left[4029 \cdot \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{T}\right)\right] \cdot (0{,}00432\lambda_{mem} - 0{,}00662) \\
&f\ddot{u}r\ \lambda_{mem} > 7.22 \\
&\quad \kappa_{nafion} = exp\left[4029 \cdot \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{T}\right)\right] \cdot (0{,}00432 \cdot 7.22 - 0{,}00662)
\end{aligned} \tag{4.5}$$

Damit ergibt sich aus Gleichung **(4.2)**, **(4.3)**, **(4.4)** und **(4.5)**

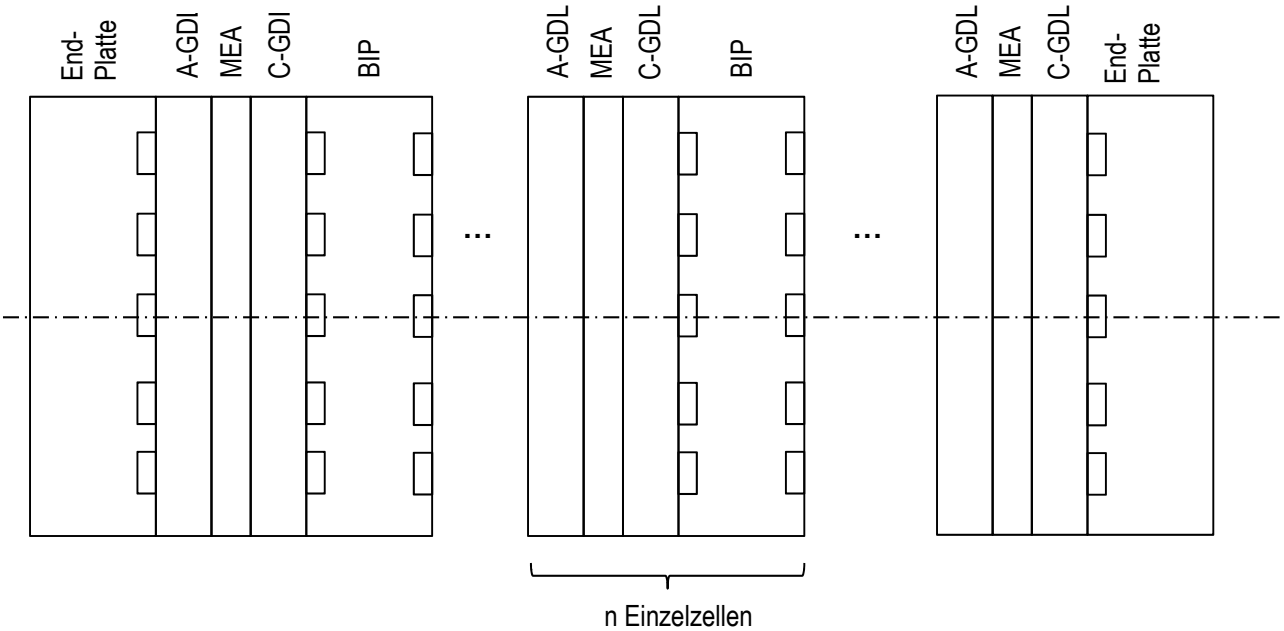
$$\begin{aligned}
&U_{Zelle} = U_{rev} - |\eta_c| - i \cdot A_{Zelle} \cdot R_{\Omega,ges} \\
\text{mit} \quad &\eta_c = f(i, T_{Zelle}, s_{Eis}) \\
&R_{\Omega,ges} = f(T_{Zelle}, \lambda_{CL}, \lambda_{mem})
\end{aligned} \tag{4.6}$$

Das Modell löst in jedem Zeitschritt die Gleichung **(4.6)** für die konstante Spannung U_{cell}, die konstante Sauerstoffkonzentration $C_{CCL}^{O_2}$ und den bekannten ohmschen Widerstand $R_{\Omega,ges}$ nach der Stromdichte i mittels des in Simulink integrierten "solver"-Blocks. Da der exakte Anfangswert von i zu Beginn des Kaltstarts als $0\ A/m^2$ bekannt ist und sich die Stromdichte nur vergleichsweise langsam ändert, konvergiert das Verfahren für übliche Schrittweiten problemlos.

4.1.2 Wärmequellen- und senken und Wärmeleitung im Stack

Zur Berechnung der Wärmeleitung und der Temperaturverteilung im Stack wird in Anlehnung an Simulationsmodelle von Sundaresan [23] jede Einzelzelle des Stacks in die vier Lagen Bipolar-Platte, Anoden-GDL, MEA und Kathoden-GDL diskretisiert. Die Membran und die CL-Lagen auf beiden Seiten werden in der vorliegenden Arbeit zur Membran-Elektrodeneinheit (MEA) zusammengefasst. Diese Lagen der Einzelzellen ergeben mit den Endplatten $n_{Lagen} = 5 + (n_{Zellen} - 2) * 4 + 4$ einzelne Lagen. Im Simulationsmodell wird für jede einzelne dieser Lagen eine Temperatur berechnet. In der englischsprachigen Literatur wird diese Art der Modellierung der Wärmeleitung im Stack als „layered model" bezeichnet. Abbildung 4.2 zeigt schematisch den Aufbau des Stacks aus den einzelnen Lagen.

Stack (Seitenansicht):



Einzelzelle:

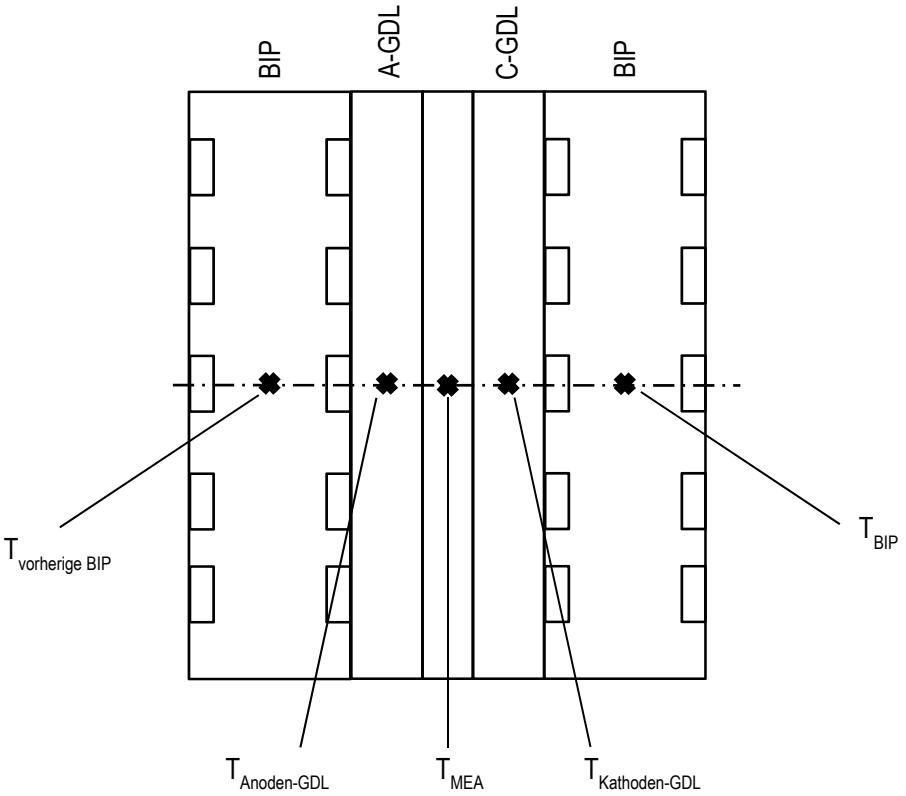


Abbildung 4.2: Modellierung des Stacks aus einzelnen, sich wiederholenden Lagen, in Anlehnung an [23]

Modellierung der Wärmeleitung

Im Modell wird die Temperatur in der Mitte jeder einzelnen Lage berechnet. Es wird angenommen, dass die Temperatur über die Fläche der einzelnen Lagen konstant ist und somit keine Wärmeströme innerhalb der Ebene der Lagen auftreten.

Die Wärmeleitung zwischen den einzelnen Lagen (senkrecht zur Ebene der Lage) wird in Anlehnung an [11] über das Fouriersche Gesetz für einen Körper mit zwei parallelen Wandflächen modelliert:

$$\dot{Q}_{1,2} = \frac{\lambda_{1,2}}{t_{1,2}} \cdot A_{Zelle}(T_2 - T_1) = U_{1,2} \cdot A_{Zelle}(T_2 - T_1) \tag{4.7}$$

Der Wärmestrom $\dot{Q}_{1,2}$ fließt dabei aufgrund der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Wandflächen, an denen die Temperaturen T_2 und T_1 vorliegen. Die Wärmeleitfähigkeit des Materials zwischen den beiden Wandflächen ist mit $\lambda_{1,2}$ gegeben, der Parameter $t_{1,2}$ entspricht dem Abstand zwischen den Wandflächen. Im Modell werden die Temperaturen in der Mitte der jeweiligen Lagen berechnet. Da sich die Eigenschaften zwischen zwei Temperatur-Punkten ändern (z.B. von Bipolar-Platte auf GDL), ergeben sich $\lambda_{1,2}$ und $t_{1,2}$ in diesem Fall aus den Eigenschaften der beiden angrenzenden Lagen. Nach Sunderasan [23] kann der kombinierte Faktor $U_{1,2}$ aus den einzelnen Wärmeleitfähigkeitswerten λ_i und den jeweiligen Dicken der Lagen t_i berechnet werden:

$$U_{1,2} = \frac{1}{\frac{t_1/2}{\lambda_1} + \frac{t_2/2}{\lambda_2}} \qquad in\ {}^{W}/_{m^2K} \tag{4.8}$$

Im vorliegenden Fall treten zwei verschiedene Koeffizienten auf. Für den Übergang von Bipolar-Platte zu GDL erhält man

$$U_{BIP,A-GDL} = U_{BIP,C-GDL} = \frac{1}{\frac{\delta_{BIP}/2}{\lambda_{BIP}} + \frac{\delta_{GDL}/2}{\lambda_{GDL}}} \quad ,$$

und für den Übergang von GDL zu MEA

$$U_{A-GDL,MEA} = U_{C-GDL,MEA} = \frac{1}{\frac{\delta_{GDL}/2}{\lambda_{GDL}} + \frac{\delta_{MEA}/2}{\lambda_{MEA}}} \quad .$$

Die angenommenen Dicken der einzelnen Lagen wurden bereits in Tabelle 1 vorgestellt. Von Alhazmi [3] wurden umfangreiche Untersuchungen zu Wärmeleitkoeffizienten der einzelnen Elemente eines PEM-Brennstoffzellenstacks vorgenommen. Es ist anzunehmen, dass sich diese Werte für PEM-Brennstoffzellen nach dem Stand der Technik nicht nennenswert unterscheiden und auch für die untersuchten Stacks gute Ergebnisse liefern. Tabelle 2 nennt die in der Simulation angenommenen Werte.

Lage	Bezeichnung	Zahlenwert
Bipolar-Platte	λ_{BIP}	20 $W/(m^2K)$ [21]
MEA (Membran mit beidseitiger CL)	λ_{MEA}	0.285 $W/(m^2K)$ [3]
GDL	λ_{GDL}	0.375 $W/(m^2K)$ [3]

Tabelle 2: Literaturwerte für die Wärmeleitkoeffizienten der einzelnen Lagen eines PEM-Brennstoffzellenstacks, nach [3], [21]

Modellierung der Wärmequellen

Eine Wärmequelle ergibt sich durch die Abwärme der Reaktion. Diese wird im Modell mit der bereits in Kapitel **2.4** eingeführten Gleichung $\dot{Q}_{gen} = \dot{Q}_{rev} + \dot{Q}_{irrev} + \dot{Q}_{sg}$ aus der Zellspannung, der Stromdichte, der Zelltemperatur und gegebenenfalls dem Molenstrom des gefrierenden Wassers berechnet. Da nur der ohmsche Widerstand von Membran und CL berücksichtigt werden, erwärmt dieser Wärmestrom im Modell ausschließlich die MEA.

Modellierung der Wärmesenken

Wärmesenken ergeben sich durch das Kühlmittel und die Wärmeabgabe über die Oberfläche des Stacks an die Umgebung. Der beim Wärmeübergang an das Kühlmittel abgegebene Wärmestrom $\dot{Q}_{KM}$ kann über die Temperaturdifferenz bestimmt werden:

$$\dot{Q}_{BIP,KM} = \alpha_{BIP,KM} A_{BIP,KM} \left(T_{KM,Stack} - T_{BIP}\right) \tag{4.9}$$

Sowohl die Fläche $A_{BIP,KM}$ in den Kanälen der Bipolar-Platte als auch der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{BIP,KM}$ hängen von der konkreten Geometrie der Bipolar-Platte und weiteren Einflussfaktoren ab und sind im Rahmen dieser Arbeit nicht bekannt. Aufgrund der großen Menge an vorhandenen Kaltstart-Messdaten war es jedoch möglich, den kombinierten Faktor $\alpha_{BIP,KM} A_{BIP,KM}$ durch Abgleich der Ergebnisse des Wärmeleitungs-Teilmodells mit gemessenen Kühlmitteltemperaturen für einen definierten Kühlmittelmassenstrom $\dot{m}_{KM}$ ausreichend genau zu bestimmen. Für die Temperatur der Bipolar-Platte wird die oben genannte Temperatur in der Mitte der Bipolar-Platte angenommen.

Die Wärmeabgabe über die Oberfläche des Stacks an die Umgebung kann mit

$$\dot{Q}_{BIP,amb} = \alpha_{BIP,amb} A_{BIP,amb} (T_{amb} - T_{BIP}) \tag{4.10}$$

abgeschätzt werden. Dabei ist $A_{BIP,amb}$ die bekannte Oberfläche des Stacks. Der Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{BIP,amb}$ ist nicht bekannt. Da im Versuchsstand jedoch praktisch kein Luftzug auftritt, kann dieser Wert sehr grob auf einen kleinen Wert von 2,5 W/m^2K geschätzt werden. Da die unbekannte Wärmeabgabe an die Umgebung im untersuchten Fall sehr klein im Vergleich zur gemessenen Wärmeabgabe an das

Kühlmittel ist, ist der Einfluss dieser Größe auf die Ergebnisse der Simulation nur sehr gering.

Eine Erwärmung bzw. Abkühlung durch die ein- und ausgehenden Luft/O_2-, H_2- und H_2O-Massenströme ist klein im Vergleich zur Wärmeabgabe an das Kühlmittel und wird im Modell nicht mit einbezogen.

Wärmebilanz und Temperaturen der einzelnen Lagen

Durch die Bilanzierung der oben genannten Wärmeströme können die Temperaturen der einzelnen Lagen bestimmt werden. Es wird dabei angenommen, dass das Kühlmittel am Eingang der Kanäle der einzelnen Platten eine einheitliche Temperatur $T_{KM,ein}$ aufweist. Durch die Koppelung der entsprechenden Versionen von Gleichung **(4.7)** können dann die Zeitverläufe der einzelnen Temperaturen in der Mitte der einzelnen Lagen bestimmt werden:

$$T_{BIP} = T_{BIP,0} + \frac{1}{(mc_p)_{BIP}} \int_0^t \left(\dot{Q}_{BIP,A-GDL} + \dot{Q}_{BIP,C-GDL} + \dot{Q}_{BIP,amb} + \dot{Q}_{BIP,KM}\right) dt \tag{4.11}$$

$$T_{A-GDL} = T_{A-GDL,0} + \frac{1}{(mc_p)_{A-GDL}} \int_0^t \left(\dot{Q}_{BIP,A-GDL} + \dot{Q}_{MEA,A-GDL}\right) dt \tag{4.12}$$

$$T_{C-GDL} = T_{C-GDL,0} + \frac{1}{(mc_p)_{C-GDL}} \int_0^t \left(\dot{Q}_{BIP,C-GDL} + \dot{Q}_{MEA,C-GDL}\right) dt \tag{4.13}$$

$$T_{MEA} = T_{MEA,0} + \frac{1}{(mC_p)_{MEA}} \int_0^t \left(\dot{Q}_{MEA,A-GDL} + \dot{Q}_{MEA,C-GDL} + \dot{Q}_{pro}\right) dt \tag{4.14}$$

Die Wärmekapazitäten sind für die Materialien der einzelnen Lagen bekannt, die Massen der Lagen wurden über die Dicken und Porositäten aus Tabelle 1 und der Zellfläche des untersuchten Stacks berechnet.

Um den Anforderungen an das Modell gerecht zu werden und die Untersuchung von Stacks mit unterschiedlich vielen Zellen zu ermöglichen, wurden die Gleichungen **(4.11)** bis **(4.14)** in Simulink in einer Matrixgleichung der Form

$$\begin{bmatrix} (mc)_1 * \dot{T}_1 \\ \vdots \\ (mc)_n * \dot{T}_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_{1,1} & \cdots & k_{1,n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ k_{n,1} & \cdots & k_{n,n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ \vdots \\ T_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} Q_1 \\ \vdots \\ Q_n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} S_1 \\ \vdots \\ S_n \end{bmatrix} \tag{4.15}$$

$$\Leftrightarrow \qquad \overline{\dot{Tmc}} = \overline{\overline{K}}\,\overline{T} + \overline{Q} + \overline{S}$$

implementiert. Der Vektor $\overline{T}$ hat die Länge n_{Lagen} und enthält die Temperaturen bzw. die zeitliche Ableitung der Temperaturen der einzelnen Lagen multipliziert mit der Masse und Wärmekapazität der entsprechenden Lage. Für einen Stack mit 3 Zellen ergäbe sich beispielsweise ein Vektor $\overline{T}$ als

$$\left[T_{EP,1}, T_{A-GDL,1}, T_{MEA,1}, T_{C-GDL,1} T_{BIP,1}, T_{A-GDL,2}, T_{MEA,2}, T_{C-GDL,2}, T_{BIP,2,}\ T_{A-GDL,3}, T_{MEA,3}, T_{C-GDL,3}, T_{EP,3}\right]^T$$

Hätte ein Stack beispielsweise 50 Zellen, ergäbe sich ein Vektor $\bar{T}$ mit 201 Zeilen. Bei der Matrix $\bar{\bar{K}}$ handelt es sich um eine Matrix der Größe $n_{Lagen} \times n_{Lagen}$. Sie verknüpft die einzelnen Temperaturen der angrenzenden Lagen und enthält die Einträge $U_i * A_{Zelle}$ mit den Wärmeleitkoeffizienten. Da jeweils nur benachbarte Lagen thermisch miteinander verknüpft sind, ist $\bar{\bar{K}}$ nur um die Diagonale herum besetzt. Die Vektoren $\bar{Q}$ und $\bar{S}$ enthalten die Quellen- und Senken-Terme $\dot{Q}_{pro}$, $\dot{Q}_{BIP,amb}$ und $\dot{Q}_{BIP,KM}$. Der durch die Reaktion produzierte Wärmestrom $\dot{Q}_{pro}$ wird in das Teilmodell als Watt pro Einzelzelle eingelesen. Daher hat der Vektor $\bar{Q}$ nur in jeder vierten Zeile einen Eintrag, nämlich in den Zeilen in denen auf der linken Seite der Gleichung eine MEA-Temperatur steht. Die Eintragung von $\dot{Q}_{BIP,amb}$ und $\dot{Q}_{BIP,KM}$ erfolgt analog. Durch numerische Integration löst der Solver das Differentialgleichungssystem aus Gleichung **(4.15)** nach $\bar{T}$.

Die Matrix $\bar{\bar{K}}$ mit den Koeffizienten und die Vektoren $\bar{T}$, $\bar{Q}$ und $\bar{S}$ werden vor Beginn der Simulation durch ein Script für die gewählte Anzahl von Zellen erzeugt und in das Simulink-Modell eingelesen. Dies ermöglicht es, die Anzahl der Zellen über einen Parameter beliebig zu ändern, ohne bei jeder Änderung das Blockschaltbild des Simulink-Modells anpassen zu müssen.

4.1.3 Modellierung des Kühlmittelkreislaufs

Es wurde in der Simulation der Teil des Kühlmittelkreislaufs des Versuchsstands modelliert, mit dem die Messungen zur Kaltstartfähigkeit durchgeführt wurden. Dieser Teil des Kühlkreislaufs besteht lediglich aus Zu- und Ableitungen vom Stack und einer Kühlmittelpumpe. Das Modell sieht vor, dass etwaige Unterschiede im Kühlmittelkreislauf, die sich durch die Integration des Brennstoffzellensystems in konkrete Flugzeugsysteme oder Fahrzeugsysteme ergeben würden, zu einem späteren Zeitpunkt hinzugefügt werden können.

Das Kühlmittelvolumen V_{KM} wird in das Volumen, das sich innerhalb des Stacks befindet, und das Volumen, das sich im Kühlmittelkreislauf außerhalb des Stacks befindet, aufgeteilt.

$$V_{KM} = V_{KM,Stack} + V_{KM,Kreisl} \tag{4.16}$$

Der nach Gleichung **(4.9)** pro Zelle an das Kühlmittel abgegebene Wärmestrom $\dot{Q}_{BIP,KM}$ führt zu einer Erwärmung des im Stack befindlichen Kühlmittels. Zudem wird der Zufluss des kälteren Kühlmittelmassenstromes $\dot{m}_{KM,ein}$ und der Abfluss des wärmeren Kühlmittelmassenstromes $\dot{m}_{KM,aus}$ in der Wärmebilanz berücksichtigt. Die Temperatur des Kühlmittels am Ausgang des Stacks kann dann zu

$$T_{KM,aus} = T_{KM,0} + \frac{1}{(mc_p)_{KM,Stack}} \int_0^t \left(\dot{Q}_{BIP,KM} + \dot{m}_{KM} c_{p,KM} \left(T_{KM,ein} - T_{KM,aus}\right)\right) dt \tag{4.17}$$

berechnet werden. Unter Annahme eines linearen Abfalls der Kühlmitteltemperatur über die Länge des Stacks ist die in Gleichung **(4.9)** verwendete Kühlmitteltemperatur in der Mitte des Stacks

$$T_{KM,Stack} = (T_{KM,ein} + T_{KM,aus})/2 \quad . \tag{4.18}$$

Es wird die Annahme getroffen, dass das Kühlmittel am Eingang der Kanäle jeder Bipolar-Platte die gleiche Temperatur hat. Durch die unterschiedlichen Bipolar-Platten-Temperaturen ergibt sich eine unterschiedlich starke Erwärmung des Kühlmittels in den einzelnen Zellen. Die sich in der Mischung der Kühlmittelmassenströme der einzelnen Zellen am Ausgang des Stacks ergebene Temperatur $T_{KM,aus}$ wird im Modell als Mittelwert dieser Einzeltemperaturen berechnet. Die Zu-und Ableitungen werden vereinfacht über eine einzelne thermische Masse $(mc_p)_{Rohre}$ modelliert. Die Erwärmung der zu Beginn des Kaltstarts ebenfalls kalten Rohre durch den Wärmeübergang vom Kühlmittel wird mit

$$\dot{Q}_{Rohre,KM} = \alpha_{Rohre,KM} A_{Rohre,KM} \left(T_{KM,Rohre} - T_{Rohre}\right) \tag{4.19}$$

berechnet. Der Wärmeübertragungskoeffizient und die Fläche wurden dazu basierend auf den vorliegenden Messdatensätzen mit einem gemeinsamen Faktor $\alpha_{Rohre,KM} A_{Rohre,KM}$ grob abgeschätzt. Der Wärmeaustausch der Rohre mit der Umgebungsluft ist aufgrund der Isolierung der Rohre klein und wird im Modell nicht mit einbezogen.

Die im Versuchsstand verwendete Kühlmittelpumpe hat eine Nennleistung im Bereich von etwa 10% der Nennleistung der untersuchten Stacks und wird bei Teillast betrieben. Aufgrund der Abwärme der Pumpe wird das Kühlmittel im Verlauf des Kaltstarts ebenfalls erwärmt. Der dadurch zusätzlich eingebrachte Wärmestrom $\dot{Q}_{Pumpe}$ wird in der Wärmebilanz für das außerhalb des Stacks befindliche Kühlmittel zusätzlich berücksichtigt, sodass sich für die Temperatur des Kühlmittels im Kühlkreislauf außerhalb des Stacks analog zu Gleichung **(4.17)** mit der Masse des Kühlmittels im äußeren Kühlkreislauf $m_{KM,Kreisl}$, welche proportional zum Volumen $V_{KM,Kreisl}$ ist,

$$T_{KM,ein} = T_{KM,0} + \frac{1}{(mc_p)_{KM,Kreisl}} \int_0^t \left(\dot{Q}_{Pumpe} + \dot{Q}_{Rohre,KM} + \dot{m}_{KM} c_{p,KM} \left(T_{KM,aus} - T_{KM,ein}\right)\right) dt$$

ergibt. Der Wärmestrom $\dot{Q}_{Pumpe}$ wurde dabei aus der Leistung der Pumpe und üblichen Pumpenwirkungsgraden grob abgeschätzt.

4.1.4 Wasserbilanz und Diffusion

Die Modellierung des Wasserhaushalts erfolgt in Anlehnung an die Kaltstart-Modelle von Mao et al. [17] und Jiang et al. [14]. Das Diffusions-Teilmodell wurde im Rahmen dieser Arbeit auf der Grundlage der Gleichungen aus [4] entwickelt. Das Modell

bilanziert in jedem Zeitschritt die Wassermassenströme von und zu den Poren der CCL, wie sie bereits in Abschnitt 2.5 bereits beschrieben worden sind.

$$\dot{m}_{pro}^{H_2O} - \dot{m}_{Abluft}^{H_2O} - \dot{m}_{Diffusion}^{H_2O} - \dot{m}_{Eis}^{H_2O} = 0 \tag{4.20}$$

Die Massenströme $\dot{m}_{pro}$ und $\dot{m}_{Abluft}$ werden aus der Stromdichte mit den Gleichungen **(2.13)** und **(2.14)** berechnet. Die Berechnung des durch Diffusion aus den Poren entfernten Wasser-Massenstromes ist deutlich aufwendiger.

Wie in Abschnitt 2.5.3 erläutert wurde, wird zu Beginn des Kaltstarts ein wesentlicher Anteil des auf der Oberfläche der CCL erzeugten Wassers durch Diffusion in die CCL und die Membran aufgenommen. Im Modell wird die Annahme getroffen, dass die maximal mögliche Wasser-Aufnahmerate der CCL größer als die Produktionsrate ist. Dies hat zur Folge, dass zu Beginn des Kaltstarts bei noch nicht gesättigter CCL kein Eis gebildet wird und

$$\dot{m}_{Diffusion}^{H_2O} = \dot{m}_{pro}^{H_2O} - \dot{m}_{Abluft}^{H_2O} \quad \text{für } \lambda_{CCL} < 14 \tag{4.21}$$

gilt. Der durch Diffusion entnommene Massenstrom teilt sich auf die CCL und die Membran auf.

$$\dot{m}_{Diffusion}^{H_2O} = \dot{m}_{Diff,mem}^{H_2O} + \dot{m}_{Diff,CCL}^{H_2O} \tag{4.22}$$

Eine etwaige Diffusion von Wasser von der Membran in die anodenseitige CL wird im Modell zur Vereinfachung der Zusammenhänge nicht berücksichtigt. Der Wassergehalt der CCL ergibt sich analog zu Gleichung **(2.6)** zu

$$\lambda_{\mathrm{CCL}} = \lambda_{\mathrm{CCL},0} + C_{mem}^{SO_3} \cdot \frac{1}{V_{\mathrm{CCL}}} \int \dot{n}_{\mathrm{CCL}}\, dt \qquad \text{für } \lambda_{CCL} < 14 \tag{4.23}$$

Da die CCL aufgrund ihres geringen Volumens nur sehr kleine Mengen an Wasser aufnehmen kann, dauert diese Phase nur wenige Sekunden nach Beginn der Wasserproduktion an.

Im Anschluss daran ist nur noch die Membran in der Lage, Wasser durch Diffusion aufzunehmen. Wie von Jiang et al. [14] gezeigt wurde, ist die maximale Aufnahmerate der Membran $\dot{m}_{Diff,mem}^{H_2O}$ begrenzt und ein entscheidender Faktor bei der Berechnung der Eisbildung. Die maximal mögliche Wasseraufnahmerate hängt von der über die Dicke der Membran x unterschiedlich ausgeprägten Wasser-Konzentration in der Membran $C_{mem}^{H_2O}(x,t)$ ab: Es gilt nach dem Fick'schen Gesetz

$$\dot{m}_{Diff,mem}^{H_2O}(t) = M_{H2O} \cdot A_{Zelle} \cdot D \cdot \left(\frac{\delta C_{mem}^{H_2O}}{\delta x}\right)_{x=0,t} \tag{4.24}$$

Die Ortsvariable x ist im Modell von der Oberfläche der Membran/CCL-Grenzfläche aus ins Innere der Membran definiert, sodass $\delta C_{mem}^{H_2O}/\delta x$ an der Stelle $x = 0$ die Änderung der Wasser-Konzentration an der Grenzfläche zur CCL darstellt, und

$\dot{m}_{Diff,mem}^{H_2O}$ den Wasser-Massenstrom, der über die Grenzfläche in die Membran eintritt. Zur Berechnung der Konzentrationsverteilung $C_{mem}^{H_2O}(x,t)$ muss die Diffusionsgleichung (zweites Ficksches Gesetz) gelöst werden. Diese kann nach [4] aus Gleichung **(4.24)** und der Massenerhaltung hergeleitet werden zu

$$\frac{\delta C_{mem}^{H_2O}}{\delta t} = D_{mem}\left(\frac{\delta^2 C_{mem}^{H_2O}}{\delta x^2}\right) \tag{4.25}$$

Der Parameter D_{mem} ist der Diffusionskoeffizient von Wasser im Membranmaterial. Er ist ein Maß dafür, wie schnell Wasser in die Membran diffundieren kann. Für Nafion gibt es in der Literatur umfangreiche Untersuchungen zu diesem Materialkennwert. Er ist abhängig von dem Membranwassergehalt und der Temperatur und bewegt sich im untersuchten Temperaturbereich zwischen $0{,}6 * 10^{-11}\ m^2/s$ und $15 * 10^{-11}\ m^2/s$ [20]. Im Rahmen dieser Arbeit wird ein auf Messungen von Motupally et al. [20] basierender Zusammenhang verwendet. Die damit berechneten Werte stimmen mit weiteren Literaturwerten [28] gut überein. Der Verlauf von $D_{mem} = f(T,\lambda)$ ist in Anhang B dargestellt.

Möglichkeiten zur Lösung der Diffusionsgleichung

In der Literatur finden sich unterschiedliche Ansätze zur Berechnung der Diffusion des produzierten Wassers in die Membran. Im Kaltstart-Modell von Mao et al. [17] wird die Membran stark vereinfacht als unendlich dicke Platte angenommen. In diesem Sonderfall gibt es eine einfache explizite Lösung der eindimensionalen Diffusionsgleichung **(4.25)** für den von der Membran aufgenommenen Massenstrom in der Form

$$\dot{m}_{Diff,unendlich}^{H_2O}(t) = \frac{\sqrt{D_{mem}}}{\sqrt{\pi t}} \cdot \frac{(\lambda_{CCL} - \lambda_{mem,0})}{C_{mem}^{SO_3}} \cdot A_{Zelle} \cdot M_{H_2O} \tag{4.26}$$

Diese Annahme birgt jedoch einen zu großen Fehler, da es zum einen bei einer unendlich dicken Membran nie zur Sättigung kommen würde und zum anderen in den ersten Sekunden mit einer deutlich höheren Wasseraufnahme gerechnet wird, als überhaupt zu diesem Zeitpunkt in der Zelle vorhanden ist. Für einen typische Werte wie einen Anfangs-Wassergehalt von $\lambda_{mem,0} = 3$, einer gesättigten CCL, und $D_{mem} = 2{,}3 \cdot 10^{-11}\ m^2/s$ ergäbe sich beispielsweise zum Zeitpunkt $t = 2\ s$ ein auf die Membranfläche bezogener Massenstrom von $\dot{m}_{Diff,unendlich}^{H_2O}(t = 2\ s) = 0{,}84\ mg/(s \cdot cm^2)$, während bei für den Kaltstart üblichen Stromdichten nur $0{,}03$ Milligramm Wasser pro Sekunde und Quadratzentimeter Membranfläche produziert wird.

In dem von Jiang et al. [14] entwickelten Kaltstart-Modell wird die dreidimensionale Diffusionsgleichung zusammen mit der Wasserbilanz in einer Computational-Fluid-Dynamics (CFD) Strömungssimulation für eine vereinfachte Zell-Geometrie gelöst. Dies liefert Ergebnisse von höchster Genauigkeit, ist aber aufgrund der Rechenzeit nur für einzelne Zellen und vereinfachte Zell-Geometrien anwendbar. Eine Integration eines solchen Diffusions-Teilmodells in die Systemsimulation auf Stack-Ebene wäre nicht praktikabel.

In dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Simulationsmodell wird Gleichung **(4.25)** für eine plattenförmige Membrangeometrie mit endlicher Dicke mit einem in Matlab integrierten Solver zum numerischen Lösen von partiellen Differentialgleichungen gelöst.

Einmalige Lösung der Diffusionsgleichung

Die Lösung von Gleichung **(4.25)** kann mit dem Matlab-Befehl pdepe(…) für diskrete Zeiten t und Orte x berechnet werden. Die Werte von t und x, für die die Lösung näherungsweise berechnet wird, werden über zwei Vektoren eingelesen. Der von Matlab verwendete Solver ist über eine Schrittweitensteuerung in der Lage, eine definierte Genauigkeit einzuhalten. Vorteilhaft für die Rechenzeit der Systemsimulation wäre es, wenn die Diffusionsgleichung nur ein einziges Mal zu Beginn der Simulation für den untersuchten Zeitraum und konstante Parameter gelöst werden müsste. Wie im Folgenden gezeigt wird, führt diese Vereinfachung jedoch zu einem zu großen Fehler.

Die Lösung der Differentialgleichung für eine plattenförmige Membran-Geometrie der beispielhaften Dicke $\delta_{mem} = 30\ \mu m$, die Anfangsbedingung

$$C_{mem}^{H_2O}(x, t = 0) = 3 \cdot C_{mem}^{SO_3}$$

und die Randbedingungen

$$C_{mem}^{H_2O}(x = 0, t) = 14 \cdot C_{mem}^{SO_3}$$

$$\dot{m}(x = \delta_{mem}, t) = M_{H2O} \cdot A_{Zelle} \cdot D \cdot \frac{\delta C_{mem}^{H_2O}}{\delta x} = 0$$

ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Anfangsbedingung legt die Konzentration für alle (diskreten) Werte von x zu einem Membran-Wassergehalt von $\lambda_{\mathrm{mem},0} = 3$ fest. Die erste Randbedingung definiert die Konzentration an der Membran/CCL Grenzfläche zu $14 * C_{mem}^{SO_3}$, was der Wasser-Konzentration in der gesättigten CCL entspricht. Die zweite Randbedingung legt fest, dass am gegenüberliegenden Ende (Anodenseite) kein Wasser-Massenstrom aus der Membran abgegeben wird. Das obere Diagramm zeigt die berechnete Konzentrationsverteilung $C_{mem}^{H_2O}(x, t)$ über dem Ort und der Zeit. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit ist statt der Wasserkonzentration $C_{mem}^{H_2O}$ der Wassergehalt der Membran $\lambda_{\mathrm{mem}} = C_{mem}^{H_2O}/C_{mem}^{SO_3}$ aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass sich innerhalb von einigen Sekunden der Wassergehalt in der Nähe der Membran/CCL Grenzfläche auf 14 (Sättigung) erhöht, während am anderen Ende der Membran zu Beginn noch kein Wasser ankommt. Bei etwa $t = 44\ s$ ist die Membran nahezu überall gesättigt und nimmt kein Wasser mehr auf.

Das untere Diagramm zeigt den nach Gleichung **(4.24)** berechneten Wasser-Massenstrom $\dot{m}_{Diff,mem}^{H_2O}$ über der Zeit. Dieser ist zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit der Zellfläche A_{Zelle} normiert, sodass sich die Auftragung in Milligramm pro Zeiteinheit und Fläche ergibt. Es ist ein Abfall des aufgenommenen Massenstromes zu erkennen, bis bei etwa $t = 44\ s$ kaum noch Wasser in die Membran diffundiert. Als

Referenz ist der bei einer für den Kaltstart typischen Stromdichte von $0.35\,A/cm^2$ produzierte Wasser-Massenstrom $\dot{m}_{pro}^{H_2O}$ eingetragen. Wie zu erkennen ist, liegt innerhalb der ersten 10 Sekunden auch bei dieser Lösung der maximal von der Membran aufgenommene Massenstrom über dem Verfügbaren. Der Unterschied ist jedoch kleiner als beim oben berechneten Wert $\dot{m}_{Diff,unendlich}^{H_2O}(t = 2\,s)$ für die Annahme einer unendlich dicken Platte.

Es ergibt sich durch die gewählten Randbedingungen also immer noch ein nicht zu vernachlässigender Fehler. Da bei der Berechnung der Konzentrationsverteilung bei Verwendung der oben genannten Randbedingungen von einem deutlich höheren Massenstrom ausgegangen wird, als tatsächlich in der Zelle vorhanden ist, überschätzt das Modell die Membranfeuchte, was zu einem kleineren ohmschen Widerstand und einer höheren Zellspannung führen würde. Zudem wäre die Membran in diesem Fall signifikant früher gesättigt, was zu einer früheren Eisbildung mit nachteiligen Folgen für die Genauigkeit der Simulation führen würde.

Lösung der Diffusionsgleichung für wechselnde Randbedingungen

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, führt die Annahme einer konstanten Konzentration an der Membran/CCL Grenzfläche zu einem zu großen Fehler. Stattdessen muss die Diffusionsgleichung zu Beginn mit den Randbedingungen

$$\dot{m}(x = 0, t) = M_{H2O} \cdot A_{Zelle} \cdot D \cdot \frac{\delta C_{mem}^{H_2O}}{\delta x} = \dot{m}_{pro}^{H_2O}$$

$$\dot{m}(x = \delta_{mem}, t) = M_{H2O} \cdot A_{Zelle} \cdot D \cdot \frac{\delta C_{mem}^{H_2O}}{\delta x} = 0$$

gelöst werden. Durch diese Randbedingungen wird statt einer konstanten CL-Konzentration der tatsächlich verfügbare Wasser-Massenstrom vorgegeben. Diese Randbedingung ist allerding nur gültig, bis der aufgrund des Konzentrationsgradienten $\delta C_{mem}^{H_2O}/\delta x$ maximal aufnehmbare Massenstrom $\dot{m}_{Diff,mem}^{H_2O}$ kleiner als der verfügbare Massenstrom $\dot{m}_{pro}^{H_2O}$ wird. Ab diesem Zeitpunkt gilt die im obigen Beispiel verwendete Randbedingung

$$C_{mem}^{H_2O}(x = 0, t) = 14 \cdot C_{mem}^{SO_3}$$

$$\dot{m}(x = \delta_{mem}, t) = M_{H2O} \cdot A_{Zelle} \cdot D \cdot \frac{\delta C_{mem}^{H_2O}}{\delta x} = 0$$

und die Membran kann nicht mehr das gesamte produzierte Wasser aufnehmen. Der Zeitpunkt des Wechsels der Randbedingung stellt also zugleich den Beginn der Eisbildung dar und sollte mit entsprechender Genauigkeit bestimmt werden. Er hängt von der in der Membran vorhandenen Konzentrationsverteilung ab, und kann nur bestimmt werden, wenn die Lösung der Differentialgleichung bekannt ist. Für den Fall

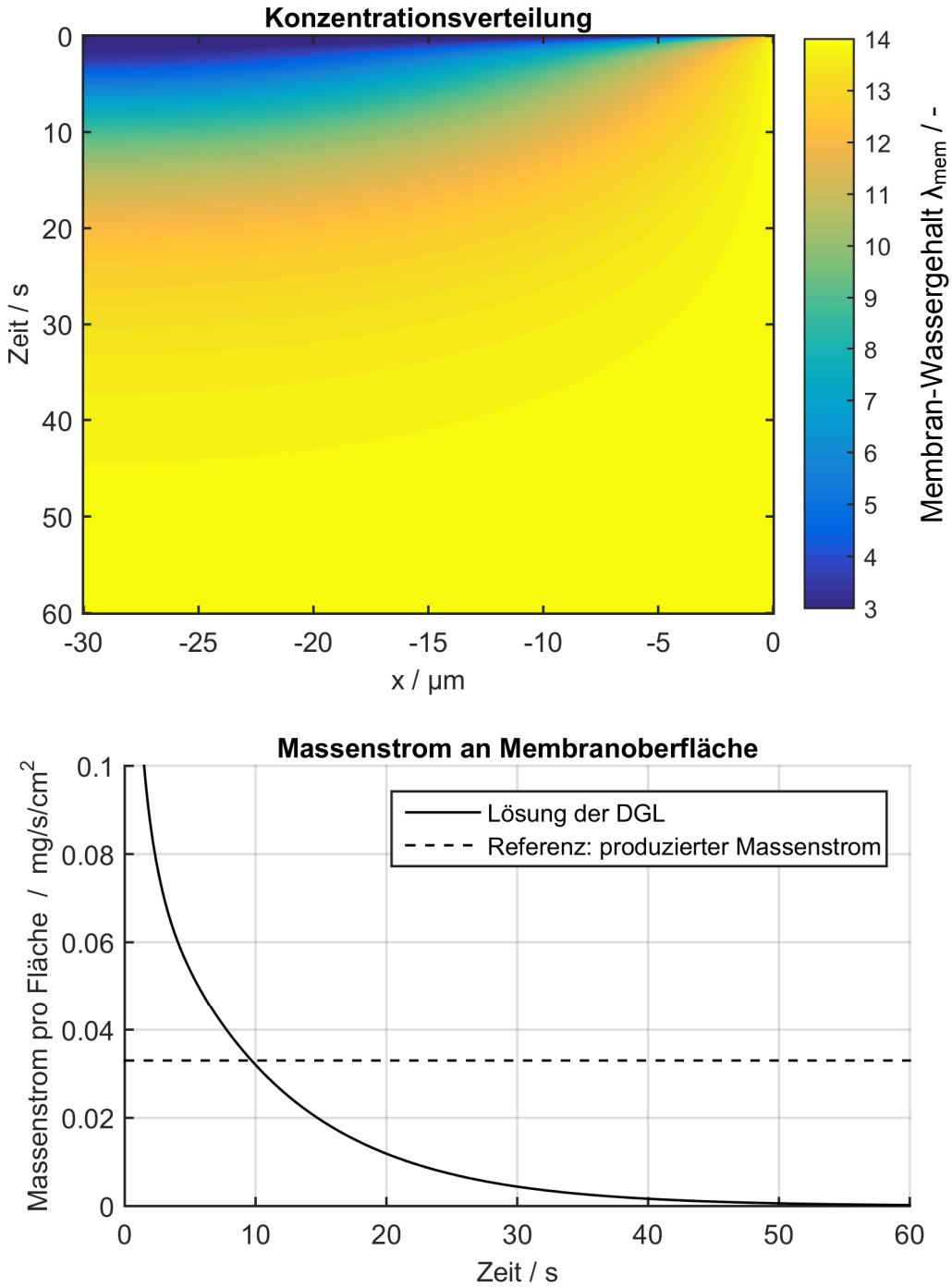


Abbildung 4.3: Lösung der Diffusionsgleichung für die Membrangeometrie und die Randbedingung einer konstanten Konzentration an der Membran/CCL Grenzfläche

einer konstanten Stromdichte und die oben verwendeten Parameter lässt er sich im Nachhinein zu $t = 24.5\ s$ bestimmen.

Die Lösung der Diffusionsgleichung mit einem Wechsel der Randbedingungen, sobald der maximal abnehmbare Massenstrom kleiner als der verfügbare Massenstrom ist, ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Mit dieser Modifikation wird der oben beschriebene Fehler vermieden und die Membran nimmt zu jedem Zeitpunkt nur maximal so viel Wasser auf, wie verfügbar ist. Im Abschnitt $0 < t < 24.5\ s$ ist der verfügbare Massenstrom die

begrenzende Größe für $\dot{m}_{Diff,mem}^{H_2O}$, im Anschluss daran ist es die mangelnde Aufnahmefähigkeit der schon fast mit Wasser gesättigten Membran. Die Sättigung der Membran und der Abfall des aufgenommenen Massenstromes tritt später ein als im obigen Beispiel.

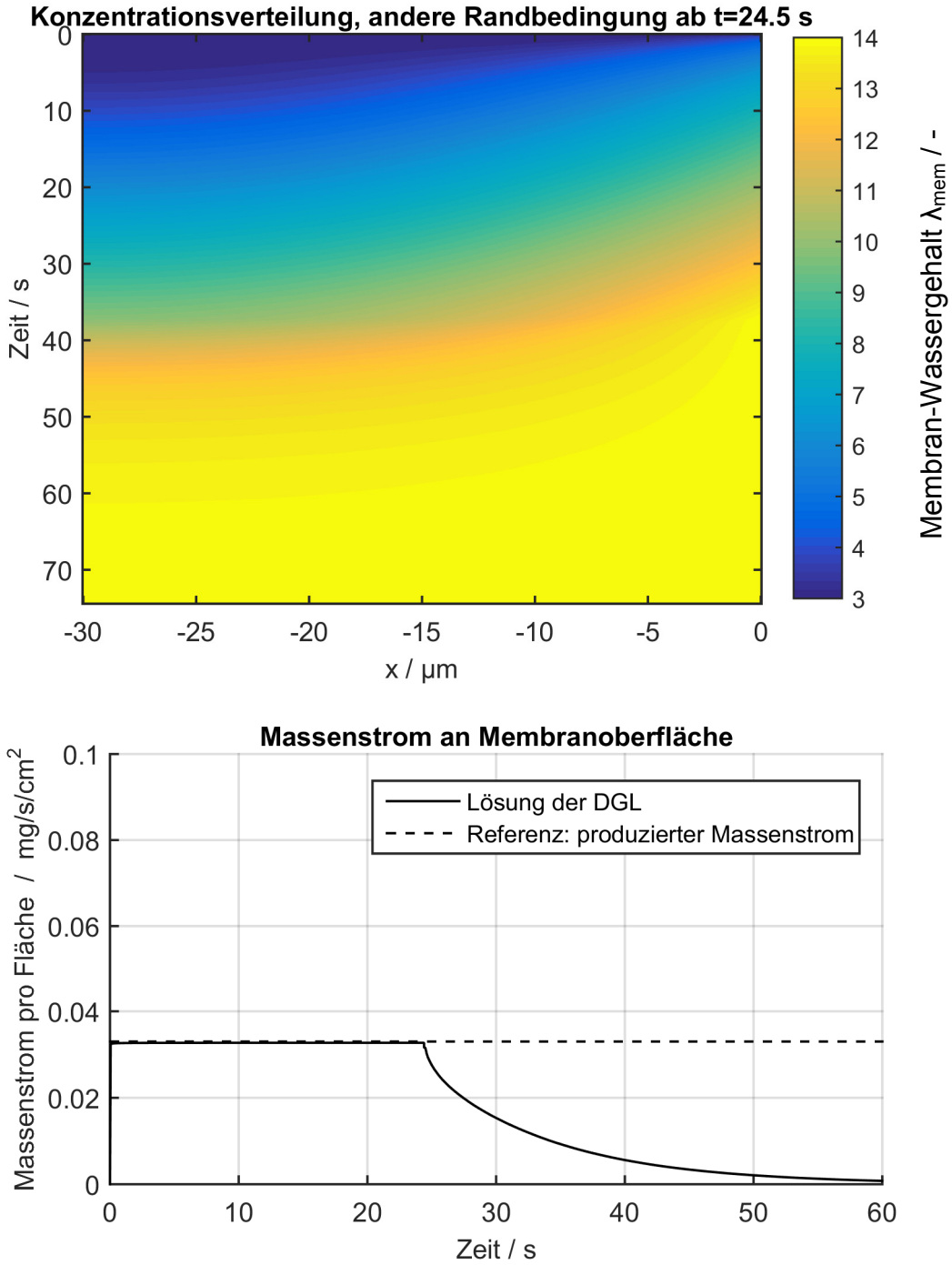


Abbildung 4.4: Lösung der Diffusionsgleichung für die Membrangeometrie und wechselnde Randbedingungen

Einzelne Lösung der Diffusionsgleichung für jeden Zeitschritt

Der Zeitpunkt des Wechsels der Randbedingungen kann nur für konstante Stromdichten von vorneherein bestimmt werden. Dies ist wie an den Messdaten in Kapitel **3.2** leicht erkennbar ist, im tatsächlichen Kaltstart aber nicht der Fall. Es wurde daher im Rahmen dieser Arbeit eine Matlab S-Function erstellt, die es ermöglicht, die Diffusionsgleichung für wechselnde Randbedingungen zu lösen. S-Functions ermöglichen es, von der Simulink Simulationsumgebung aus Matlab Code auszuführen. Die erstellte S-Function löst die Diffusionsgleichung zunächst mit dem in Matlab integrierten pdepe(…)-Befehl für die Randbedingung einer konstanten Konzentration im kleinen Zeitraum eines einzelnen Zeitschrittes (z.B. 0.1s). Ergibt sich aus der Lösung der Diffusionsgleichung, dass der so berechnete aufgenommene Massenstrom größer als der verfügbare ist, wird die Diffusionsgleichung für denselben Zeitschritt noch einmal mit der Randbedingung eines begrenzten eingehenden Massenstromes gelöst. Ist der berechnete aufgenommene Massenstrom kleiner oder gleich dem Verfügbaren, wird dieser Schritt übersprungen. Im Anschluss daran wird die Konzentrationsverteilung als Anfangswert für den nächsten Zeitschritt übergeben. Dies geschieht, indem die berechnete Konzentrationsverteilung $C_{mem}^{H_2O}(x)$ durch ein Polynom 3. Grades approximiert wird. Die Koeffizienten dieses Polynoms werden im Simulink-Block der S-Function ausgegeben und über einen Memory-Block im nächsten Zeitschritt als neue Anfangswerte für den Solver erneut eingelesen.

Mit dieser Art der Modellierung ist es ohne zusätzlichen Aufwand möglich, den über der Membrantemperatur und Membranwassergehalt veränderlichen Diffusionskoeffizienten $D_{mem} = f(T, \lambda)$ über den von Motupally et al. [20] entwickelten empirischen Zusammenhang in jedem Zeitschritt neu abzuschätzen und neu einzulesen, was die Genauigkeit des Diffusion-Teilmodells weiter erhöht.

Durch das Festlegen einer konstanten Schrittweite für das Diffusions-Teilmodell, die von der Schrittweite des Gesamtmodells unabhängig ist, kann der Rechenaufwand für das vergleichsweise zeitintensive Lösen der Diffusionsgleichung eingegrenzt werden. Da sich die Größen der Diffusion nur relativ langsam ändern, liefert eine Schrittweite von 0.1s bereits Ergebnisse mit guter Genauigkeit. Mit diesem Kompromiss wird die partielle Differentialgleichung der Diffusion pro Sekunde in der Simulation 10 bis 20 mal gelöst (abhängig davon, ob der Zusatzschritt des erneuten Lösens mit neuen Randbedingungen ausgeführt werden muss oder nicht). Das Diffusions-Teilmodell rechnet dann auf üblicher Hardware einige Sekunden pro Sekunde in der Simulation.

4.1.5 Gesamt-Modell

Durch die Kopplung der in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Teilmodelle zur Berechnung des Strom- und Spannungsverhaltens, der Temperaturverteilung, des Kühlmittelkreislaufs, der Wasserbilanz, der Eisbildung und der Diffusionsvorgänge ergibt sich ein Gesamtmodell, das in der Lage ist, die zu Beginn eines Kaltstarts ablaufenden Vorgänge bis zu einer Zelltemperatur von 0 °C abzubilden. Einzige Eingangsgröße des Gesamtmodells ist die (im Rahmen dieser Arbeit konstante) Zellspannung U_{Zelle}.

Als Anfangsbedingungen werden darüber hinaus

- die Temperaturen des Stacks zum Zeitpunkt $t = 0\ s$
- die Temperaturen des Kühlmittels und der Rohrleitungen des Kühlkreislaufs zum Zeitpunkt $t = 0\ s$
- der Anfangs-Wassergehalt der Membran $\lambda_{mem,0}$ zum Zeitpunkt $t = 0\ s$

eingelesen. Ausgangsgrößen sind

- die Stromdichte und die sich daraus ergebene Leistung des Stacks
- die Temperaturen der einzelnen Lagen des Stacks nach Abschnitt 4.1.2
- die Kühlmitteltemperaturen und der Eisanteil in den Zellen nach der Definition aus Gleichung **(2.15)**

Als Zwischenergebnis werden darüber hinaus die momentane Verteilung der Wasser-Konzentration über die Membrandicke, der sich daraus ergebene durchschnittliche Membranwassergehalt und die momentan produzierte Abwärme berechnet.

Die Stromdichte und damit der Strom durch die einzelnen Zellen wird für die durchschnittliche Spannung $U_{Zelle} = U_{Stack}/n_{Zellen}$ berechnet. Eventuell auftretende unterschiedliche Spannungen in den einzelnen Zellen aufgrund unterschiedlicher Zelltemperaturen oder unterschiedlich stark ausgeprägten Degradationseffekten werden nicht modelliert. Auch die Diffusion, die Wasserbilanz und die Eisbildung werden zur Einhaltung einer praktikablen Rechenzeit nur für eine einzelne Zelle mit der durchschnittlichen Zellspannung und der durchschnittlichen MEA-Temperatur berechnet. Voruntersuchungen haben gezeigt, dass sich die berechnete Eisbildung durch Einbeziehung der unterschiedlichen Zelltemperaturen nur äußerst geringfügig ändert, sodass sich durch das Berechnen der Diffusionsvorgänge für jede einzelne Zelle keine zusätzlichen Informationen ergäben.

Mit den getroffenen Vereinfachungen ergibt sich auf üblicher Hardware eine Rechenzeit des Gesamtmodells im Bereich von einigen Sekunden pro Sekunde in der Simulation, sodass das Modell für Parameterstudien verwendet werden kann, bei denen eine Vielzahl von Simulationen mit unterschiedlichen Anfangsparametern durchgerechnet werden.

4.2 Validierung des Modells

Zur Validierung des Simulationsmodells wurden die beiden bereits in Abschnitt 3.2 vorgestellten exemplarischen Messreihen für einen erfolgreichen Kaltstart und einen nicht optimal verlaufenen Kaltstart herangezogen. Darüber hinaus wurden Zwischenergebnisse, die nicht gemessen werden können, mit Literaturwerten aus anderen Kaltstart-Simulationsmodellen verglichen. Zum Vergleich der Ausgabegrößen des Modells mit den gemessenen Zeitverläufen wurden zwei Simulationen durchgeführt. Eingangsgrößen des Simulationsmodells waren

- die konstante Zellspannung von $0{,}55\ V$

- die Kühlmitteltemperaturen am Ein- und Ausgang des Stacks zum Zeitpunkt $t = 0\ s$
- der Anfangs-Membranwassergehalt $\lambda_{mem,0}$ zum Zeitpunkt $t = 0\ s$

Der Membranwassergehalt λ_{mem} einer Brennstoffzelle kann nur durch aufwendige Messungen direkt gemessen werden und war für die beiden zur Validierung verwendeten Versuche nicht bekannt. Eine Abschätzung des Anfangs-Wassergehalts aus der Spüldauer, Spültemperatur und Stickstoff-Volumenstrom ist mit einer Unsicherheit behaftet [25]. Es wurden daher als pragmatische Lösung zur Bestimmung dieses Parameters mehrere Simulationen mit Werten von $\lambda_{mem,0} = 1..14$ durchgeführt und anschließend der Anfangs-Wassergehalt $\lambda_{mem,0}$ für die beiden Versuche so gewählt, dass das Modell die Zeitverläufe der Daten bestmöglich wiedergibt. Für beide Versuche ergab sich mit der 3-minütigen Spüldauer ein Anfangs-Wassergehalt von $\lambda_{mem,0} = 13$. In den Versuchen von Tajiri [25] an einer Einzelzelle wird der Wassergehalt der Membran nach einem Spülvorgang bei 55 °C für 3 Minuten mit λ=2,9 angegeben. Da eine Temperaturabhängigkeit vorliegt und die Geometrie bei einer Einzelzelle zu Versuchszwecken anders ist als bei einem realen Stack, können diese Werte jedoch nur bedingt zur Abschätzung der Werte für den untersuchten Stack verwendet werden.

Im Folgenden werden die durch das Modell berechneten Zeitverläufe den am realen Stack gemessenen Verläufen von Stromdichte und Kühlmitteltemperaturen am Ein- und Ausgang des Stacks gegenübergestellt. Aufgrund der deutlich unterschiedlichen Zeiträume bei erfolgreichem oder nicht erfolgreichem Ablauf des Kaltstarts wurde das Modell für beide möglichen Fälle validiert. Des Weiteren sind Zwischenergebnisse der Simulation zum Vergleich mit Literaturwerten aufgeführt.

4.2.1 Validierung für einen erfolgreichen Kaltstart

Abbildung 4.5 zeigt die gemessenen und simulierten Verläufe von Stromdichte, abgegebener Leistung und Kühlmitteltemperaturen am Ein- und Ausgang des Stacks für einen Kaltstart von -10 °C bei einer konstanten Zellspannung von $0{,}55\ V$. Da das Modell wie eingangs erwähnt wurde nur den Temperaturbereich bis zu einer Zelltemperatur von 0 °C abbildet, ist in diesem Fall nur der Ausschnitt bis $t = 6\ s$ dargestellt. Bei $t = 5.5\ s$ wird in der Simulation eine Zelltemperatur von 0 °C erreicht und die Simulation wird beendet.

Sowohl in der Messung als auch in der Simulation verläuft der Kaltstart mit diesen Parametern erfolgreich. Es ist zu erkennen, dass die Verläufe prinzipiell gut durch das Modell abgebildet werden. Die Stromdichte und damit auch die Leistungsabgabe des Stacks wird in der Simulation leicht unterschätzt. Dies hat zur Folge, dass in der Simulation eine Leistungsabgabe von 50% der Nennleistung nach $4{,}3\ s$ erreicht wird, während dies in der Messung schon nach $3\ s$ der Fall ist. Da der betrachtete Zeitraum im Fall des erfolgreichen Kaltstarts jedoch sehr kurz ist, ist dieser Fehler von $1{,}3\ s$ in Relation zu den untersuchten Zeiträumen bei nicht erfolgreichen Kaltstarts von mehreren Minuten nur minimal. Die Temperaturen des Kühlmittels ändern sich aufgrund der vergleichsweise großen thermischen Masse des Kühlmittels in den ersten

6 Sekunden des Kaltstarts kaum. Dieses Verhalten wird auch vom Simulationsmodell gut abgebildet.

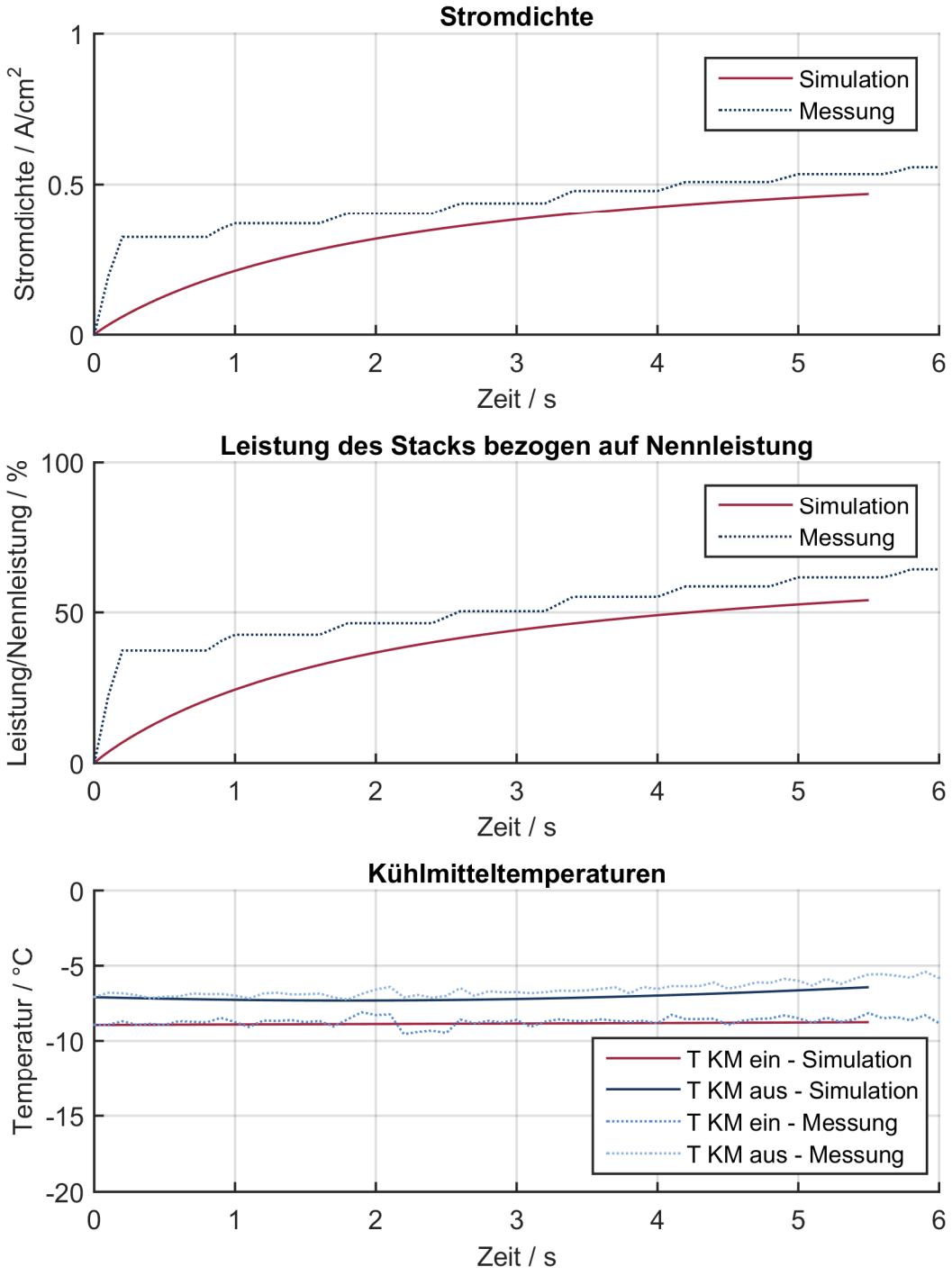


Abbildung 4.5: Gegenüberstellung des Modells mit den Messdaten aus [19] für einen erfolgreich verlaufenen Kaltstart

Zwischenergebnisse der Simulation

In Abbildung 4.6 sind die durch Lösen der Diffusionsgleichung berechneten Wasser-Konzentrationsverteilungen $C_{mem}^{H_2O}(x,t)$ in der Membran zu verschiedenen Zeiten über dem Ort aufgetragen. Zur besseren Übersicht ist wie bereits in Abschnitt 4.1.4 der Wassergehalt der Membran, welcher proportional zur Konzentration des Wassers ist, verwendet worden. Die Ortsvariable x ist mit der Membrandicke normiert, sodass eine relative Membrandicke von 0 die Grenzfläche zur CCL und eine relative Membrandicke von 1 das gegenüberliegende Ende der Membran auf der Anodenseite bedeutet. Es ist zu erkennen, dass vom anfänglichen Wassergehalt $\lambda_{mem,0} = 13$ aus die Konzentration von der Kathodenseite aus zunimmt, bis bei $t = 5\,s$ nahezu überall die Sättigungskonzentration erreicht ist. Die berechneten Konzentrationsverteilungen sind vergleichbar mit den von Jiang et al. [14] mittels CFD-Strömungssimulation berechneten Verläufen und Zeitspannen.

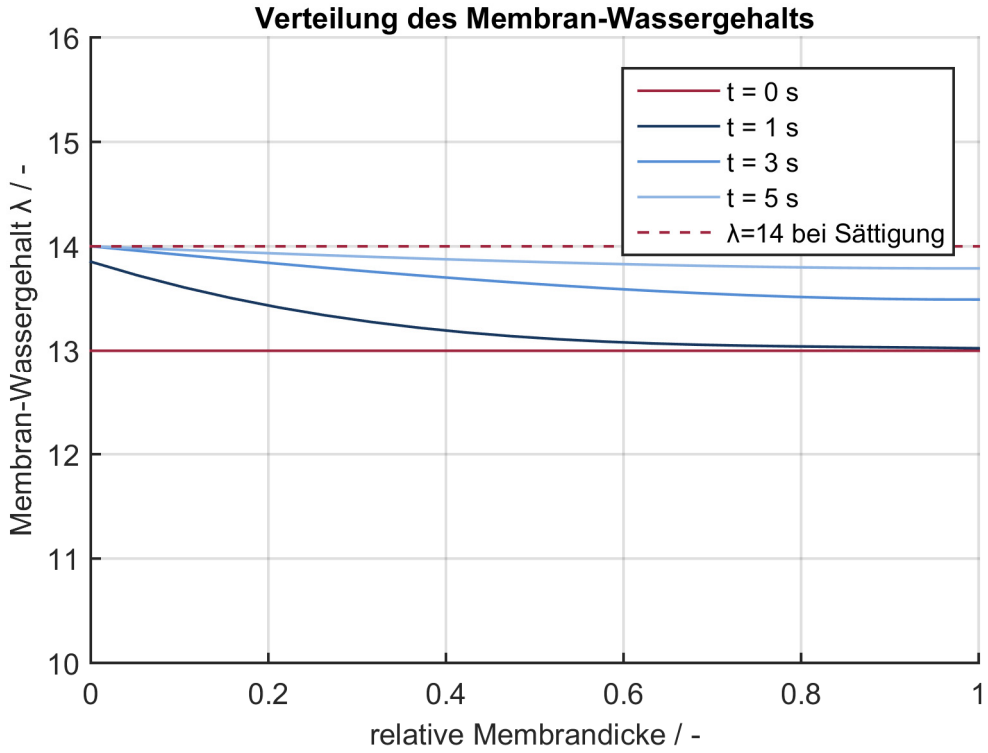


Abbildung 4.6: Zwischenergebnis: Wasser-Konzentrationsverteilungen $C_{mem}^{H_2O}(x,t)$

Abbildung 4.7 zeigt die berechneten Zeitverläufe der über die Zellfläche normierten Massenströme der Wasserbilanz. Wie zur erwarten ist, ist der Massenstrom des produzierten Wassers der Stromdichte proportional. Der durch den Kathodenabgasstrom ausgetragene Wasser-Massenstrom ist bei den niedrigen Temperaturen deutlich kleiner als die übrigen Massenströme und spielt kaum eine Rolle. Der Betrag des durch Diffusion aus der Membran entfernte Wasser-Massenstroms $\dot{m}_{Diffusion}^{H_2O}$ entspricht zu Beginn dem Betrag des produzierten Wassermassenstroms (erster Satz der Randbedingungen in Abschnitt 4.1.4) und nimmt ab $t = 1{,}3\,s$ mit zunehmender Sättigung der Membran ab (Wechsel der Randbedingung). Ab diesem Zeitpunkt beginnt die Eisbildung und ein Großteil des

produzierten Wassers gefriert (aufgetragen als $\dot{m}_{Eis}^{H_2O}$). Es ist die vergleichsweise große Schrittweite des Diffusions-Teilmodells von 0,1 Sekunden erkennbar. Für die in der Zelle enthaltenen Wassermassen ist der durch die große Schrittweite entstehende Fehler jedoch ausreichend klein. Die Beträge der auf die Zellfläche bezogenen Wasser-Massenströme liegen in der gleichen Größenordnung wie die im Simulationsmodell von Mao et al. [17] berechneten Werte.

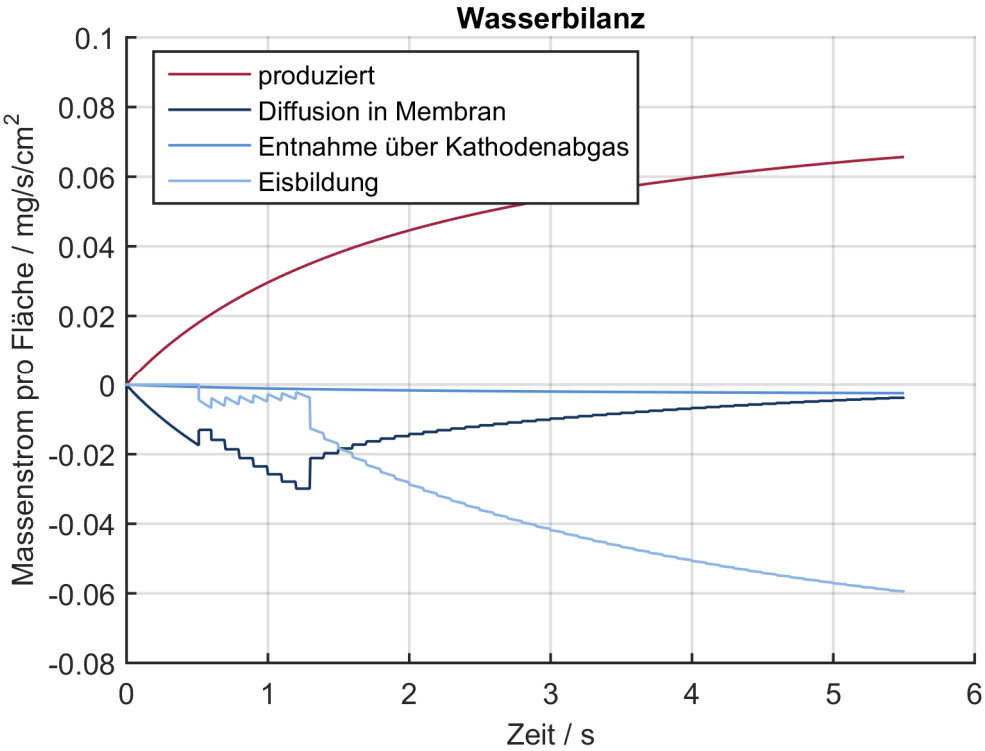


Abbildung 4.7: Zwischenergebnis: Massenströme der Wasserbilanz

Die nach Abschnitt 4.1.2 berechnete Temperaturverteilung für die einzelnen Lagen des Stacks ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Es sind die berechneten Temperaturen der jeweiligen Lage der ersten 3 Zellen und der letzten Zelle des simulierten Stacks zu verschiedenen Zeiten dargestellt. Die mittleren Zellen weisen mit den im Modell angenommenen Wärmeleitkoeffizienten und der Modellierung in einzelnen Lagen den nahezu gleichen Verlauf wie Zelle 3 auf. Die berechnete Temperaturverteilung stimmt qualitativ mit der in [22] aus dem Simulationsmodell von Sundaresan et al. überein. Da die Wärmeproduktion in den MEA‘s stattfindet, haben diese jeweils die höchste Temperatur innerhalb einer Zelle. Im Gegensatz dazu haben die Bipolar-Platte, wie zu erwarten ist, jeweils die kleinste Temperatur, da hier die Wärmeabgabe an das Kühlmittel stattfindet. Es ist zu beobachten, dass sich mit den gemachten Annahmen die berechneten Temperaturen der anliegenden Zellen in dem jeweiligen Zeitpunkt kaum voneinander unterschieden (gilt auch für die Zellen an den Enden des Stacks). Zudem bildet sich durch die gemachten Annahmen eine über die Länge des Stacks symmetrische Temperaturverteilung aus. Damit ist das in Abschnitt 4.1.5 beschriebene Vorgehen mit der Verwendung der mittleren MEA-Temperatur zur Berechnung der Diffusionsvorgänge sinnvoll.

In Abbildung 4.9 sind schließlich die in der Simulation berechnete, vom Stack bereitgestellte elektrische Leistung und die durch die Reaktion entstehende Abwärme als Prozentsatz der Nennleistung des Stacks aufgetragen. Die Abwärme-Leistung ist in diesem Betriebspunkt größer als die abgegebene elektrische Leistung. Ein Wirkungsgrad kann über

$$\eta_{elektr} = \frac{P_{elektr}}{P_{elektr} + \dot{Q}_{pro}} \tag{4.27}$$

zu $\eta_{elektr} \approx 40\%$ abgeschätzt werden, was einen üblichen Wert für PEM-Brennstoffzellen in diesem Betriebsbereich darstellt.

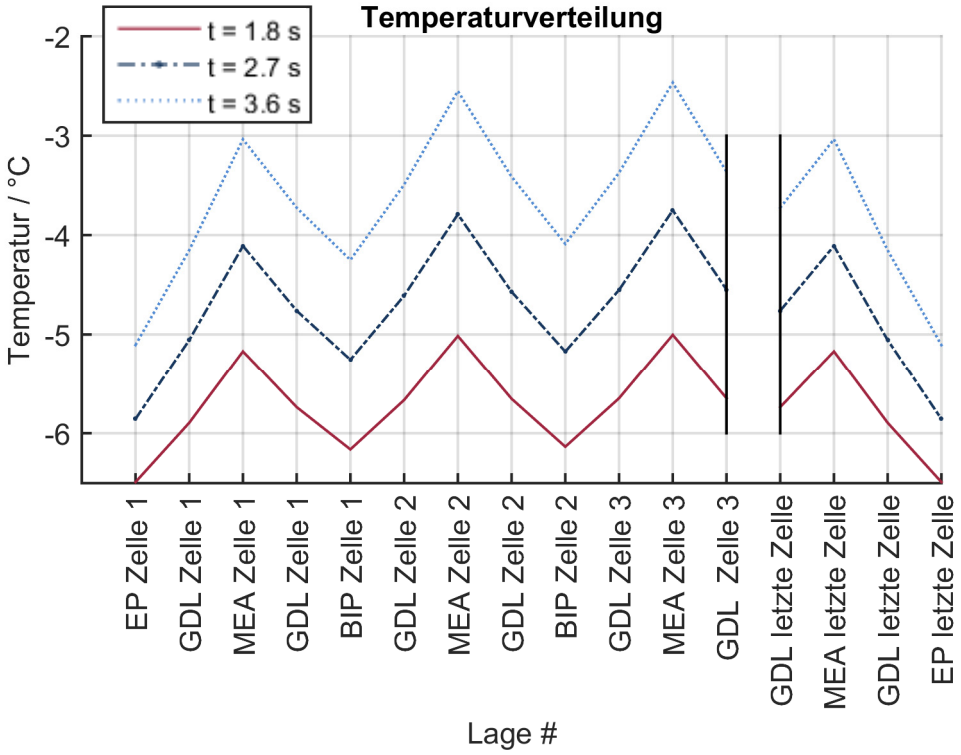


Abbildung 4.8: Zwischenergebnis: Temperaturverteilung für die einzelnen Lagen des Stacks

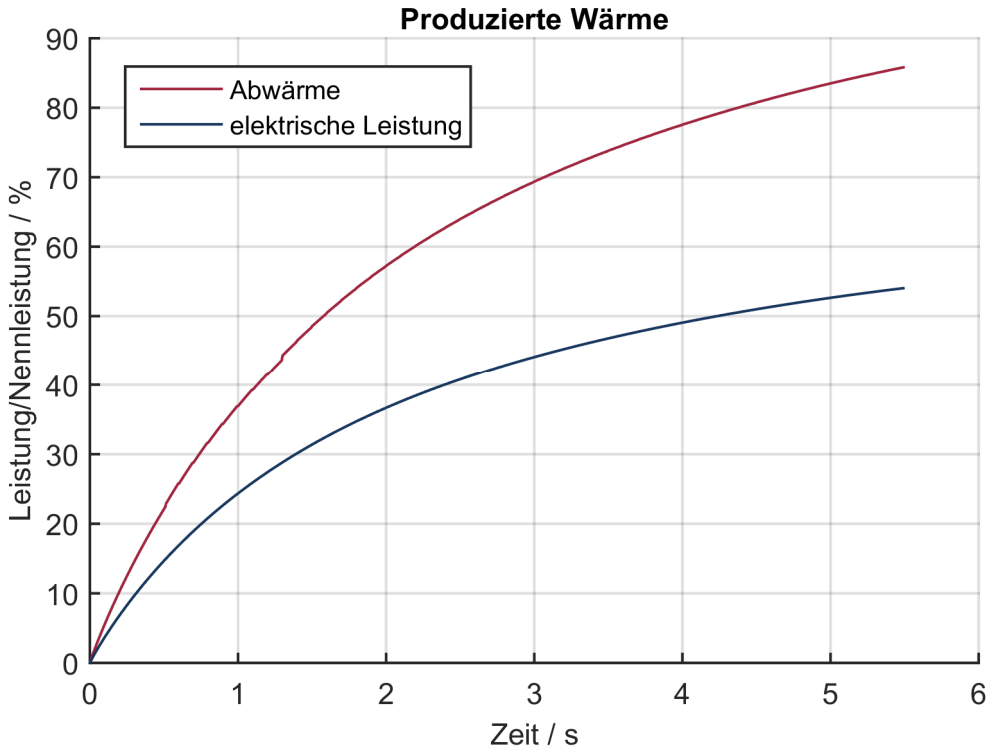


Abbildung 4.9: Zwischenergebnis: Vom Stack bereitgestellte elektrische Leistung und die durch die Reaktion entstehende Abwärme

4.2.2 Validierung für einen nicht optimal verlaufenen Kaltstart

Abbildung 4.10 zeigt die gemessenen und simulierten Verläufe für einen Kaltstart von -20 °C bei ansonsten gleichen Parametern wie im vorherigen Abschnitt. In diesem Fall wird in der Simulation erst nach $322\,s$ eine Zelltemperatur von 0 °C erreicht, sodass hier der Zeitraum bis $t = 322\,s$ dargestellt ist.

In der Messung und in der Simulation verläuft der Kaltstart mit diesen Parametern nicht optimal und es kommt zum charakteristischen Einbruch der Stromdichte. Auch für diese Parameter bildet das Modell die realen Verläufe von Stromdichte und Kühlmitteltemperaturen gut ab. Im dynamischen Bereich in den ersten Sekunden des Kaltstarts wird der Maximalwert der Stromdichte leicht überschätzt und der Abfall verläuft in der Simulation geringfügig anders als in der Messung. Der nahezu konstante Verlauf der Stromdichte zwischen $50\,s$ und $300\,s$ wird vom Modell mit hoher Genauigkeit abgebildet.

Auch die Verläufe der Kühlmitteltemperaturen werden von der Simulation gut vorhergesagt. Im Bereich ab $t = 150\,s$ liegt die Kühlmitteltemperatur am Ausgang des Stacks einige °C über der gemessenen. Da die Zelltemperatur aufgrund der begrenzten Wärmeübertragung an das Kühlmittel größer als die Kühlmitteltemperatur am Ausgang des Stacks ist, endet die Simulation kurz bevor die Kühlmitteltemperatur am Ausgang 0 °C erreicht. Da das Schmelzen des Eises ab $t = 322\,s$ und die damit einhergehende Überflutung der Zelle nicht mehr vom Modell abgebildet wird, kann die Zeit, bis eine Leistungsabgabe von 50% der Nennleistung erreicht wird, für einen nicht optimal verlaufenen Kaltstart nicht vom Modell ermittelt werden. Da die Temperaturen

des Stacks und des Kühlmittels in der Simulation jedoch gut vorhergesagt werden, lässt sich zumindest ermitteln, ab wann das Schmelzen des Eises beginnt und ob das Ziel aus [26] erreicht werden kann.

Zwischenergebnisse der Simulation

Für die Zwischenergebnisse dieser Simulation ergeben sich Werte im selben Bereich wie die der Zwischenergebnisse im vorherigen Abschnitt. Auch in diesem Fall liegen die berechneten Wasser-Massenströme in der gleichen Größenordnung wie im Simulationsmodell von Mao et al [17]. Der Wirkungsgrad kann auch in diesem Fall zu $\eta_{elektr} \approx 40\%$ abgeschätzt werden.

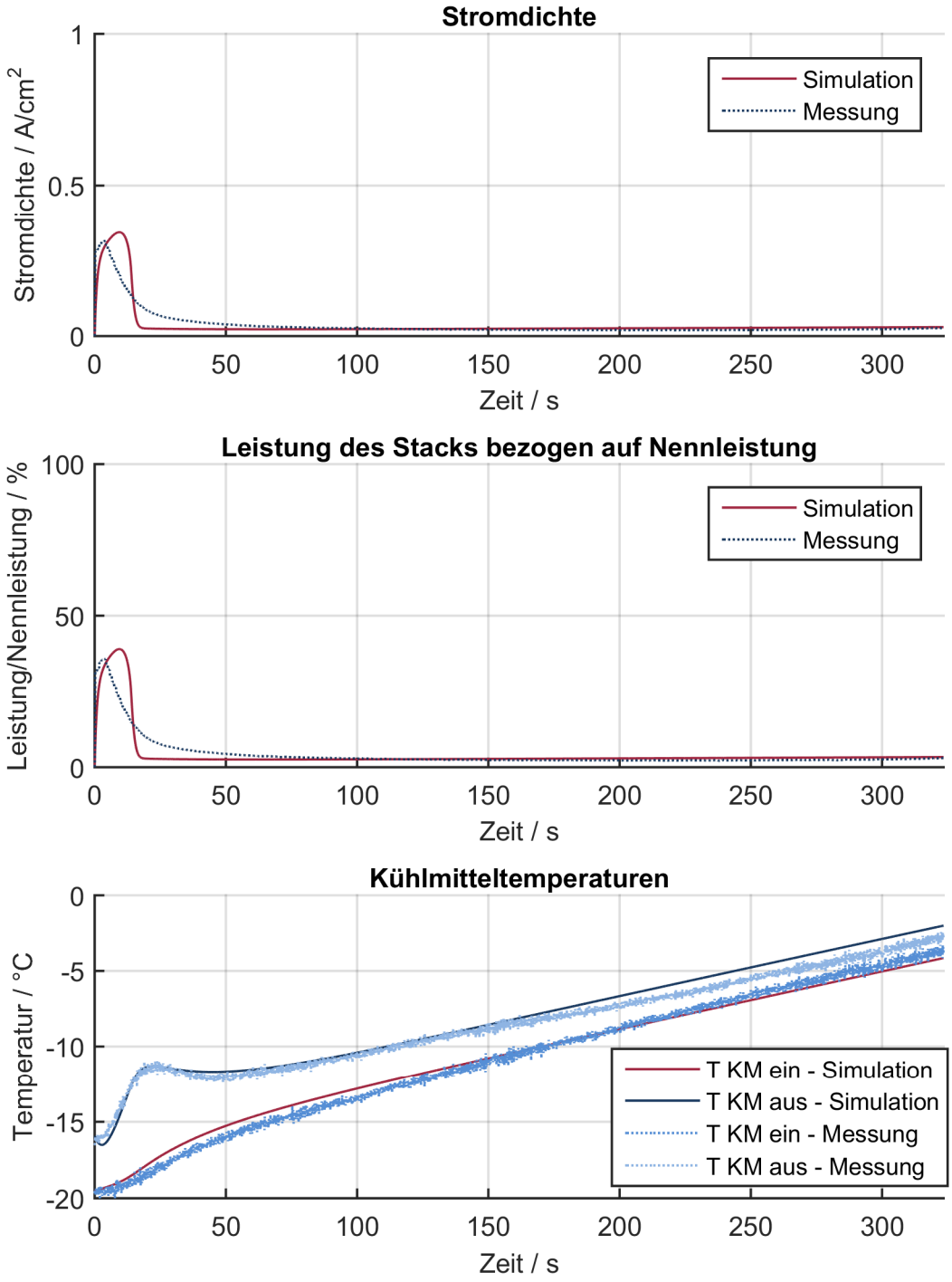


Abbildung 4.10: Gegenüberstellung des Modells mit den Messdaten aus [19] für einen nicht optimal verlaufenen Kaltstart

5 Ergebnisse

Es wurden mit dem validierten Simulationsmodell Parameterstudien durchgeführt, um den Einfluss verschiedener Parameter auf die Kaltstartfähigkeit des Systems zu untersuchen und letztendlich eine Empfehlung für optimale Betriebsparameter aussprechen zu können. Die Ergebnisse werden im Folgenden erläutert. Die Gliederung erfolgt nach den Parametern, die variiert wurden. Außer in Abschnitt 5.1 ist jeweils ein Kaltstart von -20 °C untersucht worden. Das Modell wurde mit den Annahmen für den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Stack, für den die Daten zur Validierung vorlagen, und den Betrieb mit reinem Sauerstoff durchgeführt. Die Ergebnisse für den Betrieb mit Luft zeigen ähnliche Trends und sind in Anhang C dargestellt.

5.1 Einfluss der Temperatur

Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur wurden Simulationen mit verschiedenen Anfangs-Temperaturen zwischen -40 °C und -10 °C durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Es sind die Verläufe von abgegebener Leistung, Zelltemperatur und Eisanteil in den Poren der CCL für Kaltstarts bei einer vergleichsweise kleinen Spannung von $0.3\,V$ und einem üblichen Anfangs-Wassergehalt der Membran von $\lambda_{mem,0} = 13$ (entspricht einer Spüldauer von etwa 3 Minuten) für den untersuchten Stack und den Betrieb mit reinem Sauerstoff über der Zeit aufgetragen. Es ist der erwartbare Trend zu erkennen, dass der Kaltstart umso länger dauert, je kleiner die Anfangstemperatur ist. Mit den untersuchten Parametern und dem untersuchten Stack ist der Kaltstart von -10 °C aus am schnellsten. Bei einem Kaltstart von -20 °C kommt es zu einem Verstopfen der Poren mit Eis ($t = 8\,s$) bevor die Schmelztemperatur erreicht wird. Da die Zelltemperatur zu diesem Zeitpunkt aber bereits bis auf -1 °C angestiegen ist, reicht die nach dem Blockieren der Poren verbleibende kleine Stromdichte aus, um innerhalb von 9 s die Schmelztemperatur zu erreichen, ohne dass sich größere Mengen Eis in der Zelle sammeln. Auch bei dieser Temperatur kann das Ziel von 50% der Nennleistung in unter 30 s also erreicht werden. Bei noch tieferen Temperaturen dauert es zunehmend länger, bis die Zelle auf 0 °C erwärmt wird. Es kommt zum charakteristischen Leistungseinbruch nach einigen Sekunden und der Ansammlung größerer Mengen an Eis, das zur Überflutung der Zelle nach Erreichen der Schmelztemperatur führen kann. Dem unteren Diagramm in Abbildung 5.1 ist zu entnehmen, dass der Eisanteil bei höheren Temperaturen schneller anwächst als bei kälteren. Dies lässt sich damit erklären, dass sich aufgrund der Temperaturabhängigkeit von Membranwiderstand, reversibler Zellspannung und Überspannung bei höheren Temperaturen größere Stromdichten und damit eine größere Wasserproduktion ergeben. Da in diesem Fall zugleich aber auch die Wärmeproduktion größer ist und weniger Energie benötigt wird, um den Stack auf 0 °C aufzuwärmen, läuft der Kaltstart bei höheren Temperaturen insgesamt schneller ab.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Anfangstemperatur einen großen Einfluss darauf hat, ob ein Kaltstart erfolgreich verläuft oder nicht. In den Simulationen kann ein Trend aufgezeigt werden, wonach eine Verringerung der Anfangs-Temperatur eine überproportionale Verlängerung der Kaltstart-Dauer zur Folge hat.

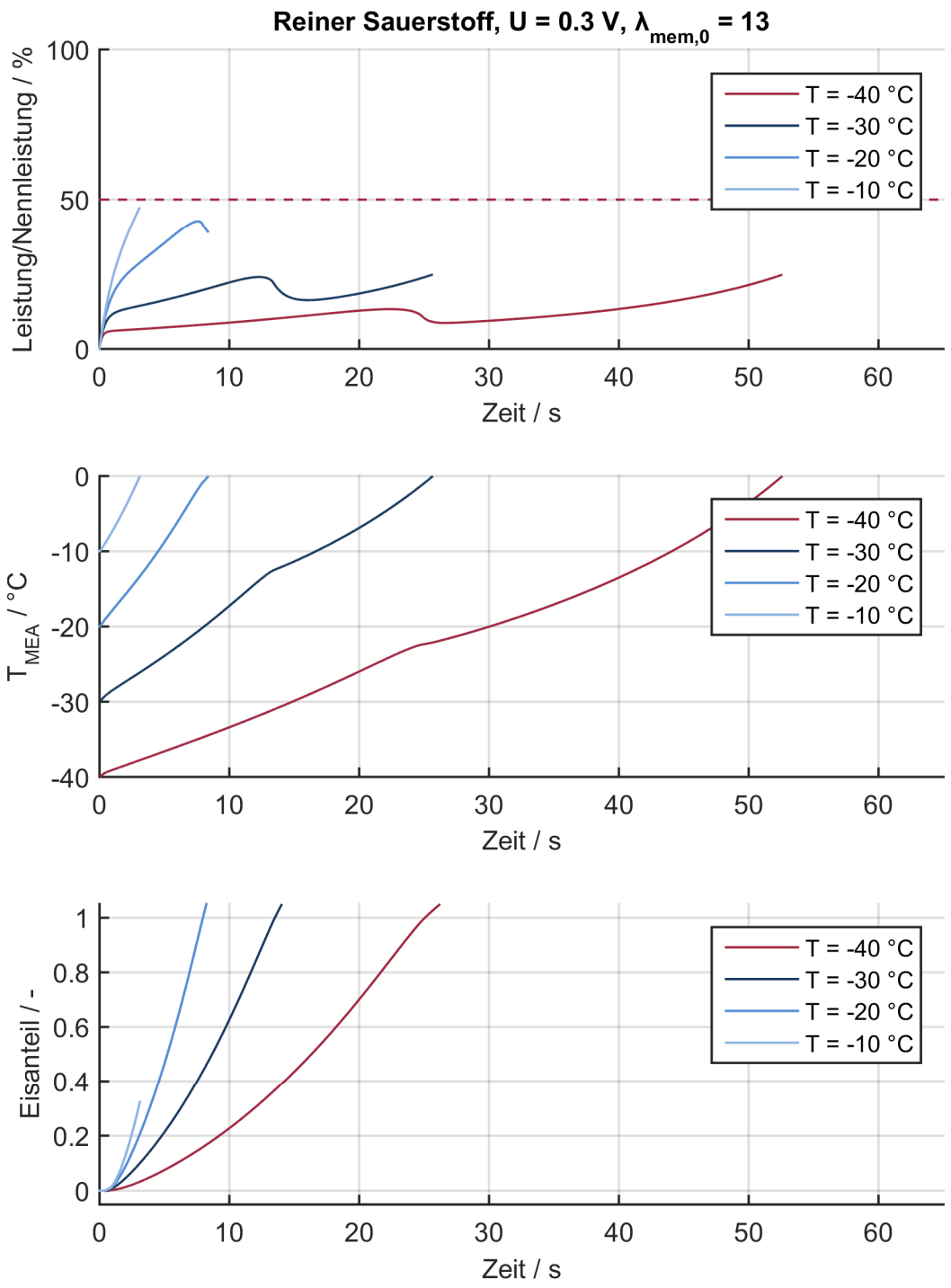


Abbildung 5.1: Simulationsergebnisse zum Einfluss der Temperatur

5.2 Einfluss der Spannung

Der Einfluss der Betriebsspannung im potentiostatischen Betrieb auf die Kaltstartfähigkeit und die Zeit, bis 50% der Nennleistung erreicht werden, ist in Abbildung 5.2 für Kaltstarts von -20 °C mit reinem Sauerstoff und einer anfänglich trockenen Membran $\lambda_{mem,0} = 5)$ dargestellt. Qualitativ lässt sich aus Gleichung **(2.4)**, **(2.8)** und **(2.9)** ableiten, dass die Stromdichte und damit die Wärmeproduktion mit abnehmender Zellspannung zunehmen, und sich der Stack bei kleineren Betriebsspannungen schneller erwärmt. Neben dieser positiven Wirkung hat die höhere Stromdichte jedoch auch den negativen Effekt, dass in den ersten Sekunden des Kaltstarts mehr Wasser produziert wird. Die Entscheidung, ob ein Kaltstart erfolgreich verläuft oder nicht, hängt davon ab, ob die Zelltemperatur von 0 °C erreicht wird, bevor das gebildete Eis die Poren der CCL blockiert und es zum Abfall der Stromdichte kommt [17], [19].

Mit dem Simulationsmodell können diese Aussagen quantifiziert werden. In Abbildung 5.2 ist erkennbar, dass 50% der Nennleistung für eine Zellspannung von $0{,}3\,V$ schneller erreicht wird, als für größere Spannungen. Wie zu erwarten ist, wächst der Eis-Anteil bei dieser Spannung ebenfalls am schnellsten. In diesem Fall werden jedoch 0 °C erreicht, bevor die Poren vollständig blockiert sind.

Eine Erhöhung der Spannung bis auf $0{,}6\,V$ bewirkt abgesehen davon, dass 50% der Nennleistung einige Sekunden später erreicht werden, keine nennenswerten Veränderungen im Systemverhalten. Wie dem Diagramm zu entnehmen ist, kommt es zwischen $0.6\,V$ und $0.7\,V$ jedoch zu einem Umbruch. Ab einer bestimmten Spannung füllt das produzierte Eis die Poren nahezu vollständig aus ($s_{Eis} > 0.9$), bevor eine Zelltemperatur von 0 °C erreicht wird. Es kommt zu einem Abfall der Stromdichte, und das Ziel aus [26] kann nicht erreicht werden.

Ein Kaltstart läuft demnach bei kleinen Zellspannungen deutlich schneller ab als bei großen Zellspannungen. Dabei gibt es einen von weiteren Parametern abhängigen Punkt, ab dem bereits eine kleine Erhöhung der Spannung zu einem veränderten Systemverhalten und einem nicht erfolgreichen Kaltstart führen. Für den untersuchten Stack, den Start von -20 °C aus und den Betrieb mit reinem Sauerstoff liegt dieser Punkt zwischen $0.6\,V$ und $0.7\,V$. Dabei ist zu beachten, dass die Zellspannung im realen Betrieb nicht beliebig klein gewählt werden kann, sondern auf einen Wert zwischen $0.1\,V$ und $0.3\,V$ begrenzt ist. Wird durch die Last eine zu kleine Zellspannung vorgegeben, kommt es zu übermäßig großen Stromdichten in den Zellen, was zur Degradation der Zellen oder zum automatischen Abschalten durch eine Sicherheitsschaltung führt. Dieser Effekt wird zusätzlich noch dadurch verstärkt, dass im Allgemeinen nicht alle Zellen eines Stacks die gleiche Zellspannung haben, sondern üblicherweise einige Zellen über der von der Last vorgegebenen durchschnittlichen Spannung liegen und einige darunter. Die Zellspannung muss daher so groß gewählt werden, dass auch die Zellen mit geringfügig kleinerer Zellspannung als der Durchschnitt nicht in den Bereich der Degradation bzw. der Abschaltung kommen.

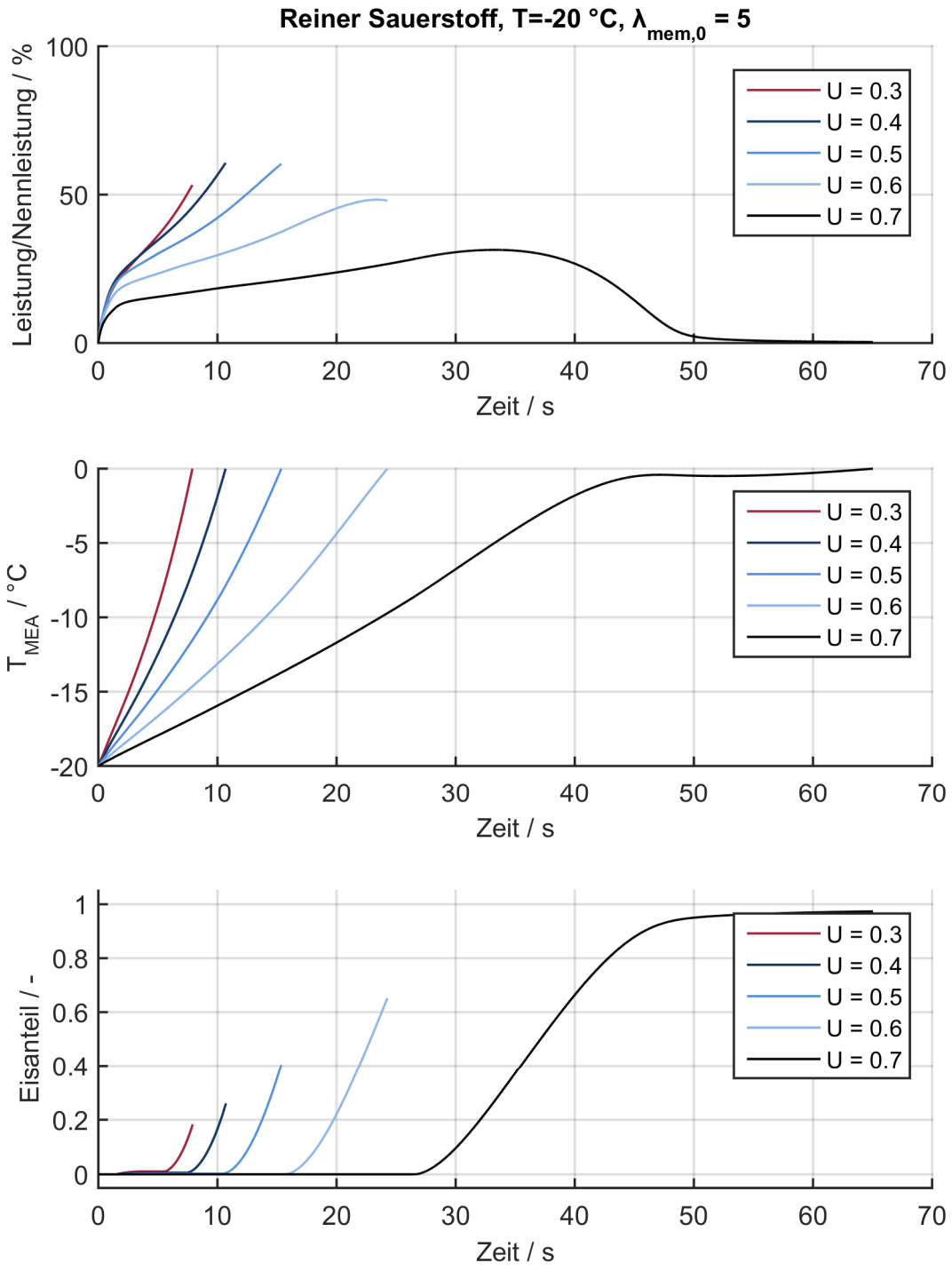


Abbildung 5.2: Simulationsergebnisse zum Einfluss der Spannung, die Zellspannung U in der Legende ist jeweils in V angegeben

5.3 Einfluss der Spüldauer

Um den Einfluss der Spüldauer aufzuzeigen, sind in Abbildung 5.3 die Simulationen mit den gleichen Parametern wie im vorigen Abschnitt für eine feuchte Membran ($\lambda_{mem,0} = 13$) statt einer trockenen Membran ($\lambda_{mem,0} = 5$) bei Beginn der Simulation dargestellt. Der direkte Zusammenhang zwischen Spüldauer, Spültemperatur, Spülvolumenstrom und Membranwassergehalt für den untersuchten Stack ist im Rahmen dieser Arbeit nicht bekannt. Es werden daher zwei Extremfälle (nahezu komplett trockene Membran und nahezu gesättigte Membran) untersucht. Diese Fälle entsprechen einer langen Spüldauer im Bereich mehrerer Minuten und einer sehr kurzen Spüldauer im Bereich weniger Minuten.

Prinzipiell lassen sich in Abbildung 5.3 die gleichen Trends wie für eine anfänglich trockene Membran erkennen: Bei kleineren Spannungen steigen die Leistungsabgabe, Zelltemperatur und der Eisanteil schneller an. Da die Membran in diesem Fall aber bereits zu Beginn der Simulation nahezu mit Wasser gesättigt ist, kann sie bedeutend weniger Wasser aufnehmen und die Eisbildung beginnt fast unmittelbar mit dem Anlegen der Last. Dies hat zur Folge, dass die Stromdichte auch bei kleinen Spannungen leicht abfällt, bevor 0 °C erreicht werden. Da bei Spannungen bis $0.4\,V$ jedoch nur einige Sekunden vergehen, bevor es zum Schmelzen kommt, und damit auch nur eine geringe Menge Eis produziert wird, ist in diesem Fall nicht mit einer Überflutung der Zelle zu rechnen. Die Marke von 50% der Nennleistung würde für eine Spannung bis $0.4\,V$ demnach bereits einige Sekunden nach dem Erreichen der Schmelztemperatur erreicht werden.

Bei Spannungen über $0.6\,V$ dauert es im Falle einer anfänglich feuchten Membran deutlich länger als bei einer anfänglich trockenen Membran, bis 50% der Nennleistung erreicht werden (z.B. $107\,s$ statt $65\,s$ für $0.6\,V$). Dieser Effekt wird zusätzlich dadurch verstärkt, dass die Überflutung der Zelle mit Schmelzwasser umso länger andauert, je länger die Phase zwischen Abfall der Stromdichte und Erreichen der Schmelztemperatur mit der kontinuierlichen Eisproduktion ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine anfänglich trockene Membran die Kaltstartfähigkeit verbessert. Bei kleinen Zellspannungen ist der Vorteil einer längeren Spüldauer dabei nur gering. Dieser Trend wird auch im Kaltstart-Simulationsmodell von Wang et al. [27] aufgezeigt. Bei großen Zellspannungen dagegen kann die Zeit bis zum Schmelzen des Eises durch eine längere Spüldauer deutlich verringert werden. Dabei ist zu beachten, dass der Zusammenhang von Spüldauer, Temperatur des Stacks und des Spülgases während des Spülprozesses, Spülvolumenstrom und dem sich daraus ergebenen Membran-Wassergehalt $\lambda_{mem,0}$ ist nicht trivial ist, sodass der Membran-Wassergehalt nicht beliebig genau eingestellt werden kann. Eine mögliche Lösung dieses Problems wird von Tajiri in [25] als „equilibrium purge“ beschrieben. Bei dieser Methode wird statt eines trockenen Spülgases ein Spülgas mit kontrollierter Feuchte verwendet. Damit wird der Stack bei definierter Temperatur für mehrere Stunden durchspült, bis sich die Membran und das Gas im Gleichgewicht befinden. Aufgrund der langen Spüldauer eignet sich diese Methode jedoch nur für experimentelle Untersuchungen und nur kaum für den realen Betrieb.

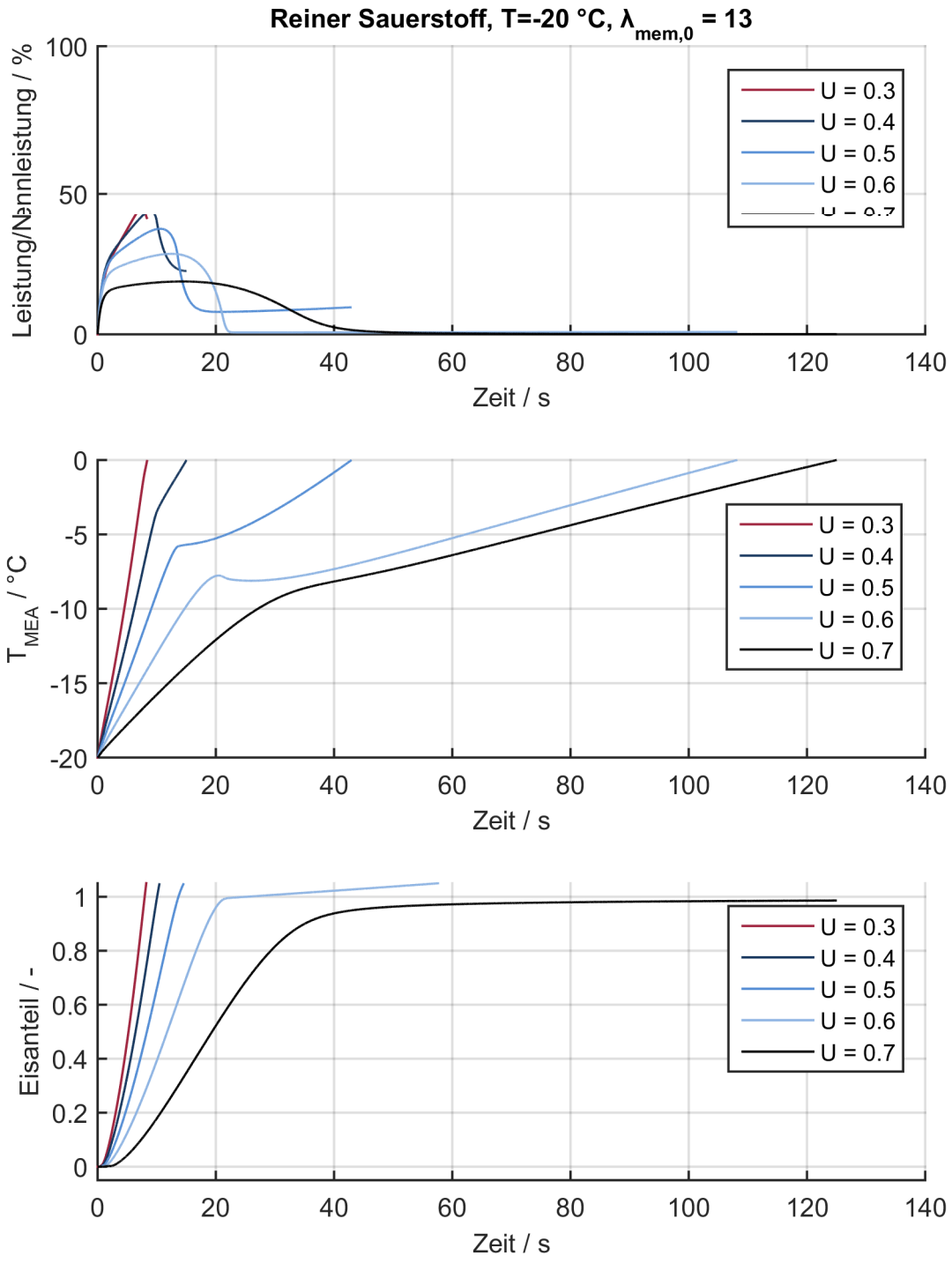


Abbildung 5.3: Simulationsergebnisse zum Einfluss der Spüldauer, die Zellspannung U in der Legende ist jeweils in V angegeben

5.4 Einfluss der Kühlmittelmasse

Ein weiterer Parameter, der die Kaltstartfähigkeit beeinflusst, ist die Kühlmittelmasse m_{KM} [19]. Da die Kühlmittelmasse im Stack durch die Geometrie der Bipolar-Platten weitestgehend vorgegeben ist, wird in dieser Untersuchung die Masse des Kühlmittels im restlichen Teil des Kühlkreislaufs $m_{KM,Kreisl}$, die sich z.B. aus der Länge der Rohre ergibt, variiert (definiert in Abschnitt 4.1.3). Aus der Anschauung heraus ist zu vermuten, dass eine Verringerung der Masse des Kühlmittels im Kühlkreislauf zu einer Verbesserung der Kaltstartfähigkeit führt: Da das Kühlmittel während eines Kaltstarts bei unverändertem Kühlmittelmassenstrom $\dot{m}_{KM}$ unabhängig von der Kühlmittelmasse im Rest des Kreislaufs die gleiche Wärme vom Stack aufnimmt, erhöht sich die Kühlmitteltemperatur bei kleinen Kühlmittelmassen schneller und es wird wahrscheinlicher, dass die Zelltemperatur 0 °C erreicht, bevor die Poren der CCL mit Eis blockiert sind. Die gleichen Überlegungen gelten auch für eine Anpassung der Wärmekapazität des Kühlmittels (z.B. durch andere Mischungsverhältnisse der beteiligten Komponenten). Die kleinste Kühlmittelmasse, die realisiert werden kann, wird prinzipiell durch die benötigte Kühlleistung bei Maximallast des Stacks vorgegeben. Es sind jedoch auch Konfigurationen denkbar, bei denen zum Kaltstart auf einen kleineren Kühlkreislauf umgeschaltet wird. Im Folgenden wird untersucht, wie sehr eine Verringerung der Kühlmittelmasse die Kaltstartfähigkeit verbessern kann. Dazu wurde in den Simulationen eines Kaltstarts von -20 °C mit reinem Sauerstoff für zwei verschiedene Spannungen die Masse des Kühlmittels außerhalb des Stacks von $0.026\,kg$ bis $2.6\,kg$ variiert. Der Minimalwert von $0.026\,kg$ ist in einem realen Aufbau nicht erreichbar und dient ausschließlich zur Verdeutlichung des erkennbaren Trends.

Abbildung 5.4zeigt die Ergebnisse für eine vergleichsweise große Zellspannung von $0.6\,V$. Wie bereits in Abschnitt 5.2 erläutert wurde, liegt diese Spannung nahe an der Grenze, ab der es beim untersuchten Stack zu einem Abfall der Stromdichte kommt. Dem Diagramm ist zu entnehmen, dass der Kaltstart für kleinere Werte der Kühlmittelmasse schneller verläuft. Bei einer zu großen Kühlmittelmasse von $2.6\,kg$ verläuft der Kaltstart nicht erfolgreich. In diesem Fall kann die Verringerung der Kühlmittelmasse also den Unterschied zwischen erfolgreichem und nicht erfolgreichem Verlauf des Kaltstarts ausmachen.

Abbildung 5.5 zeigt die gleiche Untersuchung für einen Kaltstart mit $U_{zelle} = 0.375\,V$. Da diese Spannung für den untersuchten Stack besser zum Kaltstart geeignet ist, verlaufen alle dargestellten Kaltstarts erfolgreich. In diesem Fall bewirkt selbst die theoretische Veränderung der Kühlmittelmasse um den Faktor 100 kaum eine Veränderung im Systemverhalten. Dies lässt sich damit erklären, dass aufgrund der begrenzten Wärmeübertragung auf das Kühlmittel sich in keinem dieser Fälle die Kühlmitteltemperatur in den ersten Sekunden des Kaltstarts nennenswert erhöht. Naturgemäß dauert es bei größeren Kühlmittelmassen länger, bis der Stack einen stationären Betriebszustand erreicht. Da die Entscheidung, ob ein Kaltstart erfolgreich verläuft oder nicht, jedoch bereits in den ersten Sekunden getroffen wird, wird dadurch die Kaltstartfähigkeit nicht beeinflusst.

Zusammenfassend lässt sich damit sagen, dass eine Verringerung der Kühlmittelmasse die Kaltstartfähigkeit des Systems nur minimal verbessert. Liegt

aufgrund der Wahl anderer Parameter ein Kaltstart im Grenzbereich zwischen erfolgreichem und nicht erfolgreichem Verlauf vor, kann eine Verringerung der Kühlmittelmasse den Unterschied ausmachen. Der Einfluss anderer Parameter wie der Spannung oder der Spüldauer auf die Kaltstartfähigkeit ist jedoch deutlich bedeutender.

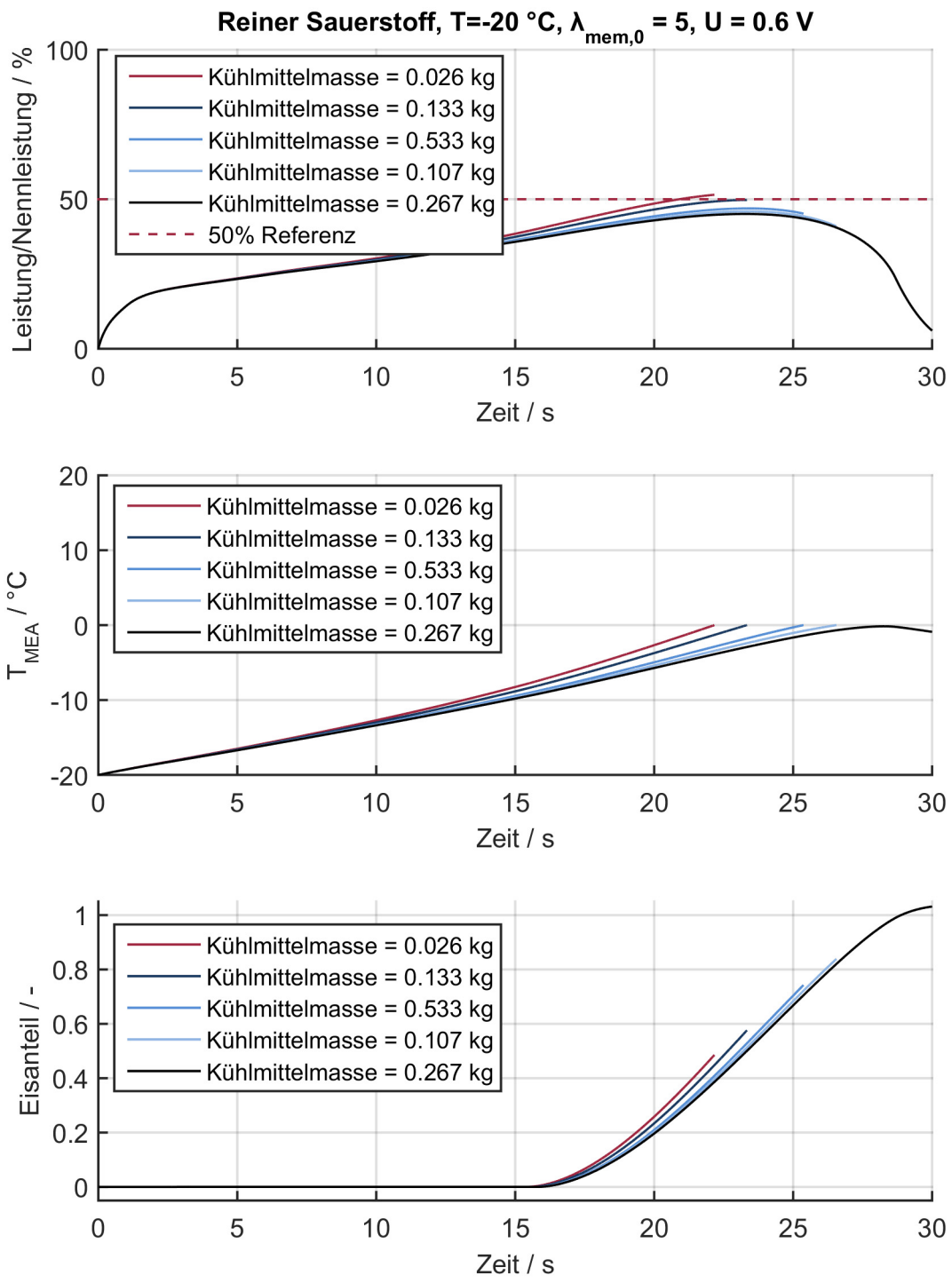


Abbildung 5.4: Simulationsergebnisse zum Einfluss der Kühlmittelmasse – große Zellspannung

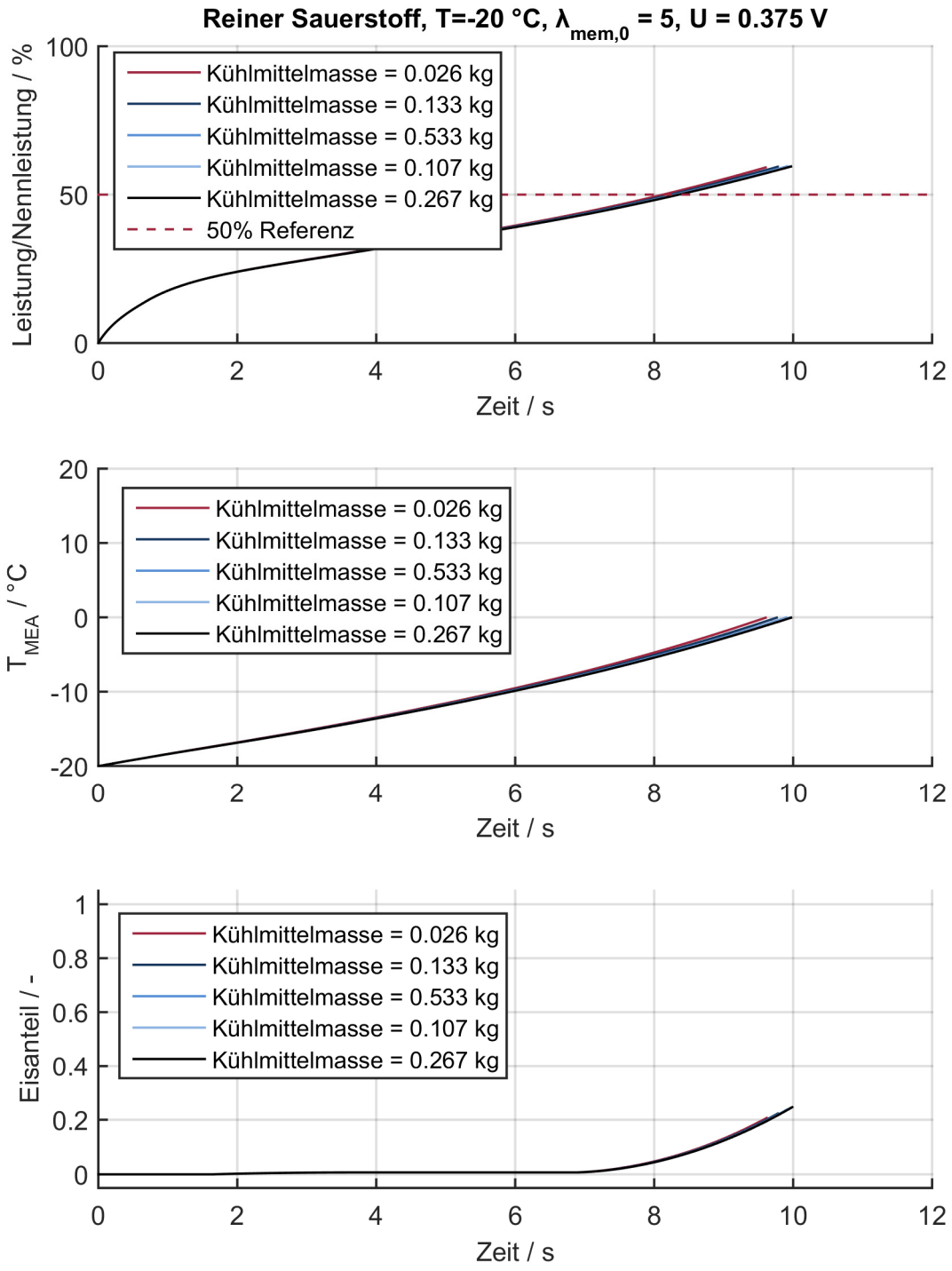


Abbildung 5.5: Simulationsergebnisse zum Einfluss der Kühlmittelmasse – kleine Zellspannung

5.5 Optimale Betriebsparameter

In den vorherigen Abschnitten wurde gezeigt, dass für einen vorgegebenen Stack die Dauer des Kaltstarts von den untersuchten Parametern abgesehen von der Temperatur am deutlichsten von der Zellspannung und dem anfänglichen Membranwassergehalt und damit der Spüldauer bestimmt wird.

Um für den untersuchten Stack eine optimale Kombination dieser beiden Parameter zu finden, wurden für einen Kaltstart von -20 °C mit reinem Sauerstoff Simulationen mit verschiedenen Kombinationen von Spannungen zwischen $0.2\,V$ und $0.6\,V$ bei Membranwassergehalten von $\lambda_{mem,0} = 1$ (nahezu trockene Membran) bis $\lambda_{mem,0} = 14$ (gesättigte Membran) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Es ist für Kombinationen aus Spannung (y-Achse) und anfänglichem Membranwassergehalt (x-Achse) die Zeit bis zum Erreichen einer Zelltemperatur von 0 °C aufgetragen, wobei jedes Kästchen das Ergebnis einer Simulation mit den jeweiligen Parametern darstellt. Die Zeit bis zum Erreichen einer Zelltemperatur von 0 °C ist mit der Farbe markiert. Je dunkler ein Feld ist, desto schneller läuft der Kaltstart mit den untersuchten Parametern ab. Im gelben Bereich liegt die Zeit bis zum Erreichen einer Zelltemperatur von 0 °C über 30 Sekunden, was einen nicht optimal verlaufenen Kaltstart bedeutet. Die Rechenzeit zur Erstellung eines solchen Diagramms liegt bei der gewählten Auflösung für das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Simulationsmodell mit üblicher Hardware im Bereich einiger Stunden.

Das bereits in Abschnitt 5.2 beschriebene Systemverhalten, bei dem es ab einer bestimmten Spannung zu einem plötzlichen Übergang vom erfolgreichen zum nicht mehr erfolgreichen Kaltstart kommt, ist auch in diesem Diagramm zu erkennen. Bei einem anfänglichen Membranwassergehalt von $\lambda_{mem,0} = 5$ verläuft der Kaltstart für praktisch alle Spannungen zwischen $0.2\,V$ und $0.6\,V$ erfolgreich. In diesem Fall bewirkt eine Verringerung der Spannung nur eine geringfügige Verbesserung der benötigten Zeit. Mit zunehmendem $\lambda_{mem,0}$ fällt die Grenze, bis zu der ein Kaltstart erfolgreich verläuft, auf etwa $0.4\,V$ ab. Bei einem Weglassen des Spülvorgangs (bereits zu Beginn mit Wasser gesättigte Membran, $\lambda_{mem,0} = 14$) würde ein Kaltstart nur noch mit in der Realität kaum erreichbaren Zellspannungen von unter $0{,}3\,V$ und den dadurch extrem hohen Stromdichten in unter 30 s ablaufen.

Für Werte von $\lambda_{mem,0} < 2$ kann das Ziel von 50% der Nennleistung in unter 30 s ebenfalls nicht erreicht werden. Dies erklärt sich aus der starken Abnahme der Protonenleitfähigkeit der Membran, wenn sie fast trocken ist. Eine übermäßige Trocknung der Membran ist demnach zu vermeiden. Zum Trocknen der Membran auf Werte von $\lambda_{mem,0} < 2$ werden nach Tajiri [25] Spülzeiten im Bereich von mehreren Minuten benötigt.

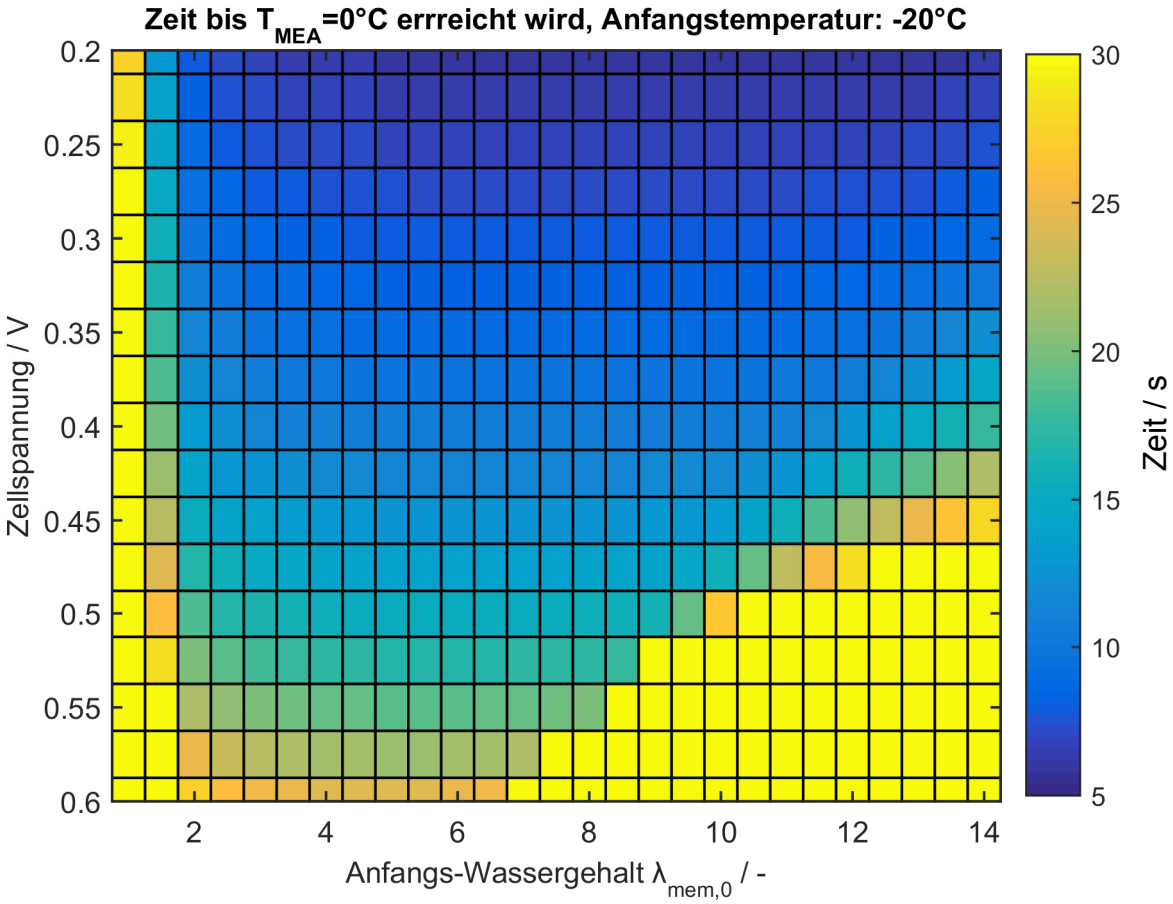


Abbildung 5.6: Kombinationen von Anfangs-Wassergehalt und Zellspannung, Betrieb mit reinem Sauerstoff

Aus den untersuchten Kombinationen lassen sich zwei in verschiedener Hinsicht optimale Bereiche festlegen. Die festgelegten Werte gelten für den untersuchten Stack im Betrieb mit reinem Sauerstoff und den Kaltstart von -20 °C aus. Für andere Stacks, den Betrieb mit Luft und andere Temperaturen können sich andere Bereiche ergeben. Die Methode ist jedoch allgemein anwendbar, sodass durch entsprechende Parametrierung des Modells auch für andere Bedingungen optimale Betriebsbereiche festgelegt werden können.

Schnellstmöglicher Kaltstart

Die vom Simulationsmodell berechnete Parameterkombination im untersuchten Bereich mit der kleinsten Dauer bis zum Erreichen der Schmelztemperatur liegt bei einer Spannung von $0.2\,V$ und einem anfänglichen Membran Wassergehalt von $\lambda_{mem,0} = 8$. In diesem Fall beträgt die Dauer bis zum Erreichen einer Zelltemperatur von 0 °C nur 6 Sekunden. Für diese Parameter schätzt das Modell die Zeit bis zum Erreichen einer Leistung von 50% der Nennleistung auf etwa 10 Sekunden ab. Der Bereich um diesen Punkt wird daher als Betriebsbereich für einen schnellstmöglichen Kaltstart ausgewählt.

Zuverlässiger Kaltstart

Insbesondere für Anwendungen in der Luftfahrt ist die Frage, wie zuverlässig der Anfahrvorgang eines Brennstoffzellensystems bei Fehlfunktionen oder unerwartetem Systemverhalten ist, von mindestens ebenso großer Bedeutung wie die Zeit bis zum Erreichen der gewünschten Leistungen und Betriebstemperaturen. Bei der oben genannten Parameterkombination besteht die Gefahr, dass es aufgrund von zu kleinen Einzel-Zellspannungen zu übermäßig hohen Stromdichten in einigen Zellen oder einem automatischen Abschalten des Stacks kommt (siehe Erklärung in Abschnitt 5.2). Die Zellspannung sollte daher für einen zuverlässigen Kaltstart über $0{,}4\ V$ gewählt werden, um sicherzugehen, dass dieser Fall nicht eintritt. Zudem kann der Wassergehalt der Membran, wie bereits in Abschnitt 5.3 erwähnt wurde, im realen Betrieb nicht oder nur sehr aufwendig mit hoher Genauigkeit eingestellt werden [25]. Es besteht daher die Gefahr, dass die Membran durch eine zu lange Spüldauer zu trocken wird. Um einen Kaltstart zu ermöglichen, der trotz konservativer Wahl der Parameter das Ziel von 50% der Nennleistung in unter 30 s erreicht, ist es vorteilhaft, eine Spannung zu wählen, bei der auch bei zu feuchter Membran oder bei Ausfall oder Fehlfunktion des Spülsystems noch eine ausreichende Kaltstartfähigkeit sichergestellt ist. Dies ist beim untersuchten Stack nach den Ergebnissen der Systemsimulation für Spannungen unterhalb von $0.45\ V$ der Fall.

Die beiden Betriebsbereiche für einen schnellstmöglichen und einen möglichst zuverlässigen Kaltstart sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Parameter	**Schnellstmöglicher Kaltstart von -20 °C aus**	**Zuverlässiger Kaltstart von -20 °C aus**
Zellspannung U_{Zelle}	Zellspannung von $0.2\ V$ bzw. möglichst nahe der minimal für den Stack möglichen Spannung, ohne dass es zu Degradation oder automatischer Abschaltung kommt	Zellspannung zwischen $0{,}4\ V$ und $0{,}45\ V$
Anfänglicher Membran-Wassergehalt $\lambda_{mem,0}$	$\lambda_{mem,0} = 8$, erfordert eine Spüldauer im Bereich mehrerer Minuten, zum genauen Einstellen von $\lambda_{mem,0}$ kann gegebenenfalls ein „equilibrium purge“ nach [25] verwendet werden (siehe Abschnitt 5.2)	$10 < \lambda_{mem,0} < 14$, entspricht Spüldauer im Bereich einiger Minuten

Tabelle 3: Übersicht zu optimalen Parameterkombinationen für einen Kaltstart der untersuchten Stacks von -20 °C aus

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde mittels einer Systemsimulation der Einfluss verschiedener Betriebsparameter auf die Kaltstartfähigkeit von PEM-Brennstoffzellenstacks für mobile Anwendungen untersucht. Dazu wurden in einem ersten Schritt die für den Kaltstart von PEM-Brennstoffzellen relevanten Effekte und Betriebsstrategien aus in der Literatur vorhandenen experimentellen Studien und Simulationsmodellen ermittelt und zusammengetragen. In der Literatur wird zwischen aktivem und passivem Kaltstart unterschieden. Während beim aktiven Kaltstart die Zellen mit einer externen Wärmequelle vor Beginn des Anfahrvorgangs über den Gefrierpunkt erwärmt werden, erfolgt die Erwärmung der Zellen im Fall des passiven Kaltstarts ausschließlich über die Abwärme der ablaufenden Reaktion. Des Weiteren gibt es zwei mögliche Betriebsweisen, in denen ein Kaltstart erfolgen kann. Im galvanostatischen Betrieb wird der Stack mit konstanter Stromdichte betrieben, im potentiostatischen Betrieb mit konstanter Zellspannung. Aus vorangegangenen Studien ist bekannt, dass der potentiostatische Betrieb für den Kaltstart Vorteile bietet [15]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird der passive, potentiostatische Kaltstart untersucht.

Die in der Literatur vorhandenen Studien zum Kaltstart [17], [14], [19], [27] stimmen darin überein, dass die Kaltstartfähigkeit einer PEM-Brennstoffzelle von der Eisbildung in den Poren der CCL und der Zeit, bis die Zelltemperatur auf über 0 °C angestiegen ist, abhängt. Kann die Zelltemperatur auf 0 °C angehoben werden, bevor die Poren durch das im Laufe des Anfahrvorgangs entstehende Eis ausgefüllt werden, ist der Kaltstart erfolgreich. In diesem Fall kann eine Leistungsabgabe von 50% der Nennleistung innerhalb einiger Sekunden erreicht werden. Im anderen Fall kommt die in den Zellen ablaufende Reaktion des Wasserstoffs und Sauerstoffs weitgehend zum Erliegen und es kommt zu einem Abfall der abgegebenen Leistung, bis die Zellen durch den verbleibenden geringen Stromfluss auf 0 °C erwärmt worden sind. Es kommt dann zur Überflutung der Zelle und eine Leistungsabgabe von 50% der Nennleistung kann nur nach mehreren Minuten erreicht werden. Die wesentlichen Effekte dabei sind das nichtlineare Strom- und Spannungsverhalten bei Anfahren des Brennstoffzellensystems, die dadurch beeinflusste Wärmeproduktion und die wiederum durch Stromdichte und Zelltemperatur beeinflusste Wasserproduktion und Wasserentnahme.

Auf der Grundlage vorhandener Kaltstartmodelle [17], [27], [14], [23] wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Modell entwickelt, dass den Kaltstart eines Brennstoffzellenstacks bis zum Erreichen einer Zelltemperatur von 0 °C abbildet. Das Modell wurde mit vorhandenen Messdaten des DLR an Stacks im unteren kW-Bereich parametriert und validiert, ist aber über die Anzahl der Zellen, die Zellfläche und die Größe des Kühlmittelkreislaufs skalierbar und kann bei entsprechender Parametrierung auch für Stacks im für Automobil- und Luftfahrtanwendungen relevanten Leistungsbereich ab 50 kW verwendet werden. Das Modell ist in der Lage, das Kaltstartverhalten der untersuchten Brennstoffzellenstacks abzubilden, Trends aufzuzeigen und Kombinationen von Betriebsparametern zu bestimmen, für die das zuverlässigste bzw. das schnellste Kaltstartverhalten zu erwarten sind.

Mit dem Modell wurden der Einfluss der Temperatur von der aus der Kaltstart erfolgt, der Einfluss der Zellspannung im potentiostatischen Betrieb, der Einfluss der Spüldauer vor Beginn des Anfahrvorgangs und der Einfluss der Masse des Kühlmittels im Kühlkreislauf untersucht. Erwartungsgemäß hat die Temperatur einen großen Einfluss darauf, ob ein Kaltstart erfolgreich verläuft oder nicht. Es konnte mit den Simulationen ein Trend gezeigt werden, wonach die Dauer bis zum Erreichen einer Leistungsabgabe von 50% mit abnehmenden Temperaturen überproportional zunimmt. Von den übrigen untersuchten Parametern hat die gewählte Zellspannung den größten Einfluss auf die Kaltstartfähigkeit des Brennstoffzellensystems. Prinzipiell läuft der Kaltstart umso schneller ab, je kleiner die Zellspannung gewählt wird. Dabei bewirkt eine Erhöhung der Spannung bis zu einem gewissen Punkt nur eine geringe Verlängerung der Dauer des Kaltstarts, ab diesem Punkt jedoch verändert sich das Verhalten des Systems signifikant und die Dauer der Kaltstarts liegt im Bereich von Minuten anstatt von Sekunden. Da es bei zu kleinen Zellspannungen zu übermäßig großen Stromdichten und damit zur Degradation des Stacks oder der automatischen Abschaltung durch eine Sicherungsschaltung kommt, ist die minimal wählbare Zellspannung begrenzt. Die Dauer des Spülvorgangs mit Stickstoff bestimmt, wie trocken die Membran zu Beginn des Kaltstarts ist. Generell bewirkt eine längere Spüldauer eine Verbesserung der Kaltstartfähigkeit. Wird die Membran jedoch zu lange durchspült, besteht die Gefahr, dass die Membran aufgrund des Spülens zu trocken wird und sich die Kaltstartfähigkeit wieder verschlechtert. Bei größeren Zellspannungen kann durch eine Verlängerung der Spüldauer die Kaltstartfähigkeit signifikant verbessert werden, bei kleineren Zellspannungen fallen die möglichen Verbesserungen geringer aus. Die Simulationsergebnisse lassen darauf schließen, dass der Einfluss der Masse des Kühlmittels im Kühlkreislauf vergleichsweise gering ist. Da sich das Kühlmittel bei einer kleineren Gesamtmasse schneller erwärmt, sind allgemein kleinere Kühlmittelmassen zu bevorzugen. Wird das System im Grenzbereich zwischen erfolgreichem und nicht erfolgreichem Kaltstart betrieben, kann eine verringerte Kühlmittelmasse das Kaltstartverhalten entscheidend beeinflussen. Sind die Parameter Zellspannung und Spüldauer richtig gewählt, bewirkt die Masse des Kühlmittels jedoch kaum eine Veränderung im Systemverhalten.

Zusätzlich wurde das Simulationsmodell dazu eingesetzt, für die in den zugrundeliegenden Messungen untersuchten Stacks und für eine definierte Temperatur optimale Kombinationen aus Spüldauer und Zellspannung abzuschätzen, die eine möglichst schnellen oder möglichst zuverlässigen Kaltstart ermöglichen. Diese Methode lässt sich bei entsprechender Parametrierung des Modells auch für Stacks im für Automobil- und Luftfahrtbereich relevanten Leistungsbereich anwenden.

Im Rahmen zukünftiger Untersuchungen kann das Modell beispielsweise dazu eingesetzt werden, Regelungskonzepte für im Verlauf des Kaltstarts veränderliche Parameter, wie sie unter anderem in [15] vorgeschlagen werden, zu entwickeln und vor der Implementierung am realen Stack zu testen. Darüber hinaus könnten sich durch eine Erweiterung des Modells um eine Modellierung der Überflutung der Zellen mit Schmelzwasser weitere Aussagen zum Erreichen der Ziele aus [26] bzw. von in der Zukunft für den europäischen Raum festgelegten vergleichbaren Zielen für die Dauer von Kaltstarts treffen lassen.

Literatur

[1] AFCC Automotive Fuel Cell Cooperation: AFCC Fuel Cell Technology. 2018. – Online Ressource, https://www.afcc-auto.com/technology/fuel-cells/, letzter Zugriff: 17.05.2018

[2] Airbus S.A.S.: Airbus wins prestigious Greentec Award for innovative fuel cell project. 2018. – Online Ressource, http://www.airbus.com/newsroom/press-releases/en/2013/09/airbus-wins-prestigious-greentec-award-for-innovative-fuel-cell-project.html, letzter Zugriff: 17.05.2018

[3] Alhazmi, Nahla Eid: Thermal Conductivity of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Components, The University of Leeds, Diss., 2014

[4] Baehr, Hans Dieter; Stephan, Karl: Wärme- und Stoffübertragung. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2016

[5] Ballard Power Systems, Inc.: Technical Note – PEM Fuel Cell Bipolar Plate Material. 2017. – Online Ressource, http://www.ballard.com/docs/default-source/web-pdf's/technical-note-_-metal-vs-graphite-bipolar-plates.pdf?sfvrsn=2, letzter Zugriff: 17.05.2018

[6] Das, Prodip K.; Li, Xianguo; Liu ,Zhong-Sheng: Analytical approach to polymer electrolyte membrane fuel cell performance and optimization. In: Elsevier Journal of Electroanalytical Chemistry 604 (2007), S. 72–90

[7] Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V. (DLR): Antares DLR-H2. 2013. – Online Ressource, http://www.dlr.de/dlr/desktopdefault.aspx/tabid-10203/339_read-8244, letzter Zugriff: 17.05.2018

[8] Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V. (DLR): Emissionsfreier Antrieb für die Luftfahrt: Erstflug des viersitzigen Passagierflugzeugs HY4. 2016. – Online Ressource, http://www.dlr.de/dlr/desktopdefault.aspx/tabid-10081/151_read-19469/#/gallery/24480, letzter Zugriff: 17.05.2018

[9] ElringKlinger AG: Elektromobilität. PEM-Brennstoffzellen. 2017. – Online Ressource, https://www.elringklinger.de/sites/default/files/brochures/downloads/ek_brennstoffzellen-broschuere_deutsch_inhalt_2017-08-29_web_kopierschutz.pdf, letzter Zugriff: 17.05.2018

[10] European Organisation for the Safety of Air Navigation EUROCONTROL: GAES project: Potential Benefits of Fuel Cell Usage in the Aviation Context. 2006. – Online Ressource,https://www.eurocontrol.int/sites/default/files/library/034_Benefits_of_Fuel_Cell_Usage.pdf, letzter Zugriff: 17.05.2018

[11] Gentner, C. (2018). Einbindung von Brennstoffzellenanlagen in schiffstechnische Systeme (unv. Diss.). TUHH - Elektrische Energiesysteme und Automation, Hamburg.

[12] Grote, Karl-Heinrich (Hrsg.); Feldhusen, Jörg (Hrsg.): Dubbel. Taschenbuch für den Maschinenbau. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011

[13] HYCARUS Project Office: Project Details. HYCARUS Strategy. 2013. – Online Ressource, http://hycarus.eu/project-details, letzter Zugriff: 17.05.2018

[14] Jiang, Fangming; Fang, Weifeng; Wang, Chao-Yang: Non-isothermal cold start of polymer electrolyte fuel cells. In: Elsevier Electrochimica Acta 53 (2007), S. 610–621

[15] Jiang, Fangming; Wang , Chao-Yang: Potentiostatic Start-Up of PEMFCs from Subzero Temperatures. In: Journal of The Electrochemical Society, 155.7 (2008), S. B743-B751

[16] Kurzweil, Peter: Brennstoffzellentechnik. Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013

[17] Mao , Leng; Wang, Chao-Yang: Analysis of Cold Start in Polymer Electrolyte Fuel Cells. In: Journal of The Electrochemical Society, 154.2 (2007), S. B139-B146

[18] Mao , Leng; Wang, Chao-Yang; Tabuchi, Yuichiro: A Multiphase Model for Cold Start of Polymer Electrolyte Fuel Cells. In: Journal of The Electrochemical Society, 154.3 (2007), S. B341-B351

[19] Montaner Ríos, G.; Schirmer, J.; Kallo, J.: Operation strategies for cold start of PEMFC systems. 2017. – Poster. 7th European Fuel Cell Technology & Applications Piero Lunghi Conference

[20] Motupally, Sathya; Becker, Aaron J.; Weidner, John W.: Diffusion of water in nafion 115 membranes. Journal of The Electrochemical Society, 147.9 (2000), S. 3171–3177

[21] Oberholzer, Pierre: Analysis of Water Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cells using Neutron Imaging, ETH Zürich, Diss., 2012

[22] Sundaresan, M.; Moore, R.M.: Polymer electrolyte fuel cell stack thermal model to evaluate sub-freezing startup. In: Elsevier Journal of Power Sources 145 (2005), S. 534–545

[23] Sundaresan, Meena: A Thermal Model to Evaluate Sub-Freezing Startup for a Direct Hydrogen Hybrid Fuel Cell Vehicle Polymer Fuel Cell Stack and System, University of California, Diss., 2004

[24] Tabe, Yutaka; Ichikawa, Ryosuke; Chikahisa, Takemi: Analysis of ice formation process in cathode catalyst layer of PEFC at cold start. In: Elsevier Energy Procedia 28 (2012), S. 20–27

[25] Tajiri, Kazuya: Startup Characteristics of Polymer Electrolyte Fuel Cells Under Subzero Temperatures, The Pennsylvania State University, Diss., 2008

[26] U.S. Department of Energy: DOE Technical Targets for Fuel Cell Systems and Stacks for Transportation Applications. 2018. – Online Ressource, https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-fuel-cell-systems-and-stacks-transportation-applications, letzter Zugriff: 17.05.2018

[27] Wang, Yun; Mukherjee, Partha P.; Mishler, Jeff; Mukundan, Rangachary; Borup, Rodney L.: Cold start of polymer electrolyte fuel cells: Three-stage startup characterization. In: Elsevier Electrochimica Acta 55 (2010), S. 2636–2644

[28] Zhao, Qiao; Majsztrik, Paul; Benziger, Jay: Diffusion and Interfacial Transport of Water in Nafion. In: The Journal of Physical Chemistry B 115 (2011), S. 2717–2727

Anhang A

Detaillierte Beschreibung der Überspannung nach Wang et al. [27]:

Der erste Term η_0 gibt die Überspannung an der Oberfläche der CCL für eine konstante Austausch-Stromdichte (engl. exchange current density) auf der Kathodenseite und den Fall, dass kein Eis in der Zelle vorhanden ist, an. η_0 ist mit der Zelltemperatur T_{Zelle}, der Stromdichte i, der O_2-Konzentration auf der Kathodenseite $C_{CCL}^{O_2}$ und der Dicke der CCL δ_{CCL} gegeben zu

$$\eta_0 = -\frac{RT_{Zelle}}{\alpha_c F} \cdot \ln\left(\frac{i \cdot C_{ref}^{O_2}}{a_0 i_{0,c,ref} \cdot C_{CCL}^{O_2} \cdot \delta_{CCL}}\right) \quad in\ [V] \tag{0.1}$$

Dabei entspricht der erste Term $(RT_{Zelle})/(\alpha_c F)$ der Tafel-Steigung aus der Tafel-Gleichung, welche üblicherweise zur Berechnung der Überspannung im normalen Betriebsbereich ohne Eisbildung Verwendung findet. Die Referenz-O_2-Konzentration $C_{ref}^{O_2}$ ist zu $10{,}11\ mol/m^3$ festgelegt, was einem Volumenanteil des Sauerstoffs von 21% entspricht. Der Parameter α_c entspricht dem Übergangskoeffizienten (engl. transfer coefficient) aus der Butler-Volmer-Gleichung, welche als allgemeine Form der Nernst-Gleichung die Grundlage zur Berechnung der Stromdichte einer Brennstoffzelle darstellt. Dieser Parameter wird in der Simulation in Anlehnung an [27] zu $\alpha_c = 1$ gewählt. a_0 entspricht der aktiven Fläche der Platin-Partikel pro Volumeneinheit in der CCL in m^2/m^3, $i_{0,c,ref}$ der Austausch-Stromdichte (engl. exchange current density) auf der Kathodenseite bei 80°C in A/m^2. Beide Größen sind abhängig vom exakten Membran-Typ und waren bei der Bearbeitung dieser Arbeit nicht bekannt. In den voneinander unabhängigen Veröffentlichungen [27] und [14] wird für den kombinierten Faktor $a_0 i_{0,c,ref}$ für verschiedene PEM-Brennstoffzellen jeweils ein Wert von $10^4 A/m^3$ angenommen, daher wird in der Simulation angenommen, dass dieser Wert auch für die in dieser Arbeit untersuchten PEM-Brennstoffzellen brauchbare Ergebnisse liefert.

Der zweite Term η_T bezieht den Einfluss der Temperaturabhängigkeit der Austausch-Stromdichte $i_{0,c}$ mit ein:

$$\eta_T = -\frac{T_{Zelle} E_a}{\alpha_c F} \cdot \left(\frac{1}{T_{Zelle}} - \frac{1}{T_0}\right) \quad in\ [V] \tag{0.2}$$

Die Aktivierungsenergie der Kathoden-Teilreaktion ist bei PEM-Brennstoffzellen zu $E_a = 73269\ J/mol$ gegeben [27], die Referenztemperatur T_0 beträgt $353.15\ K$, da für diese Temperatur die Referenz-Austausch-Stromdichte $i_{0,c,ref}$ definiert ist.

Der dritte Term $\eta_{ice,1}$ beschreibt die Erhöhung des Betrags der Überspannung durch das Blockieren der Poren der CCL mit Eis und die damit einhergehende Verringerung der zur Verfügung stehenden Katalysatoroberfläche:

$$\eta_{ice,1} = \frac{RT_{Zelle} \cdot \tau_a}{\alpha_c F} \cdot \ln(1 - s_{Eis}) \quad in\ [V] \tag{0.3}$$

Diesem Zusammenhang liegt die Annahme zugrunde, dass die Verringerung der zur Verfügung stehenden Katalysatorfläche über einen Zusammenhang

$$a_{0,eff} = a_0 \cdot (1 - s_{Eis})^{\tau_a} \tag{0.4}$$

beschrieben werden kann [27], [17]. Der Exponent τ_a beschreibt, inwiefern eine Erhöhung des Eisvolumens eine Bedeckung der der Katalysatorfläche zur Folge hat. Für Werte $\tau_a < 1$ würde dies bedeuten, dass eine Erhöhung des Volumens eine verhältnismäßig kleine Verringerung der Katalysatorfläche zur Folge hat (die Eisschicht wächst eher zur Mitte der Poren hin). Ein Wert $\tau_a > 1$ hätte zur Folge, dass bereits eine kleine Erhöhung des Eisvolumens zu einer überproportionalen Verringerung der Katalysatorfläche führt (die Eisschicht breitet sich eher auf der Oberfläche der Poren aus, bevor sie die Mitte des leeren Volumens ausfüllt). (Ausführungen nach [17]) In der Literatur werden keine Angaben zu τ_a gemacht [27] bzw. τ_a wird zu 1 angenommen [17]. Bei dem in dieser Arbeit erstellten Simulationsmodell führt ein Exponent im Bereich $\tau_a \approx 3{,}5$ zu einer Übereinstimmung des Modells mit den zuvor gesammelten Messdaten.

Der vierte Term $\eta_{ice,2}$ beschreibt eine weitere Erhöhung des Betrags der Überspannung durch das Blockieren der Poren der CCL mit Eis. Mangels genauerer Kenntnis der hier vorkommenden Parameter für die untersuchten Stacks wurden für die Simulation die Annahmen aus [27] übernommen. Da der Betrag dieses Terms nur minimalen Einfluss auf das Ergebnis der Simulation hat, ergäben sich durch etwaige Unterschiede kaum Veränderungen in der Genauigkeit des Modells. Mit den Annahmen aus [27] ergibt sich $\eta_{ice,2}$ für die Mitte der CCL zu

$$\eta_{ice,2} = \frac{RT_{Zelle}}{\alpha_c F} \cdot \ln\left(1 - 10^{-4} \cdot \frac{1 - (0{,}5 \cdot \delta_{CCL})^2}{1 \cdot (1 - s_{Eis})^2}\right) \quad in\ [V] \tag{0.5}$$

Anhang B

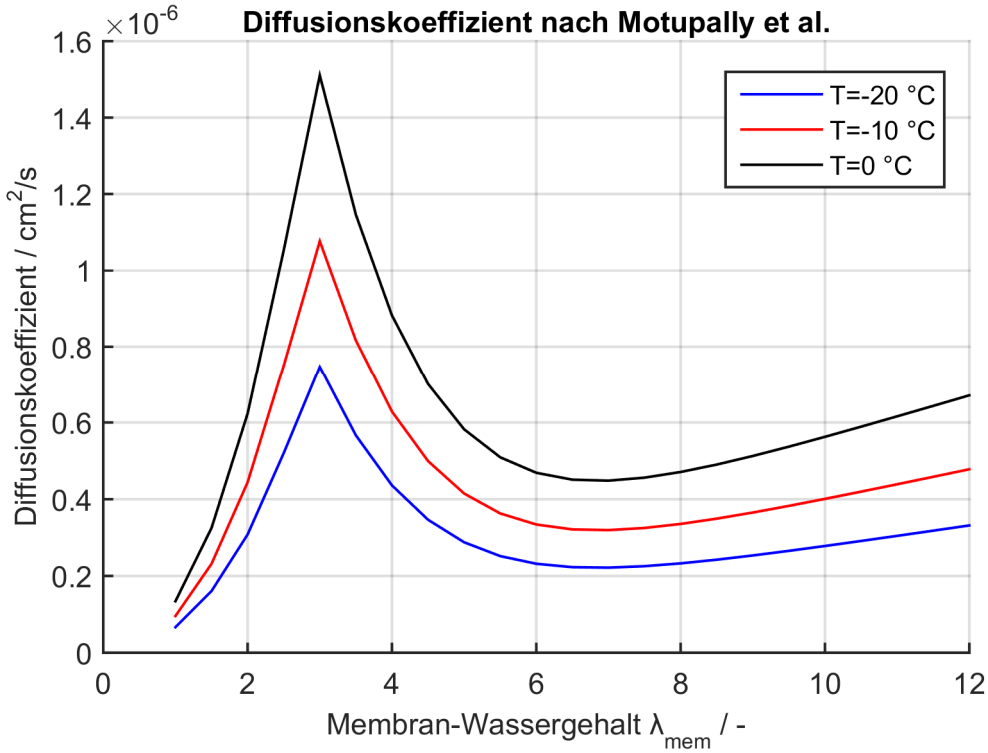


Abbildung B.1: Verlauf des Diffusionskoeffizienten $D_{mem} = f(T, \lambda)$ nach Motupally et al. [20]

Anhang C

Im Folgenden sind die in Kapitel 5 beschriebenen Ergebnisse für den Betrieb des Stacks mit Umgebungsluft statt mit reinem Sauerstoff aufgeführt. Die Auftragung erfolgt analog zu der in den Abschnitten 5.1 bis 5.5.

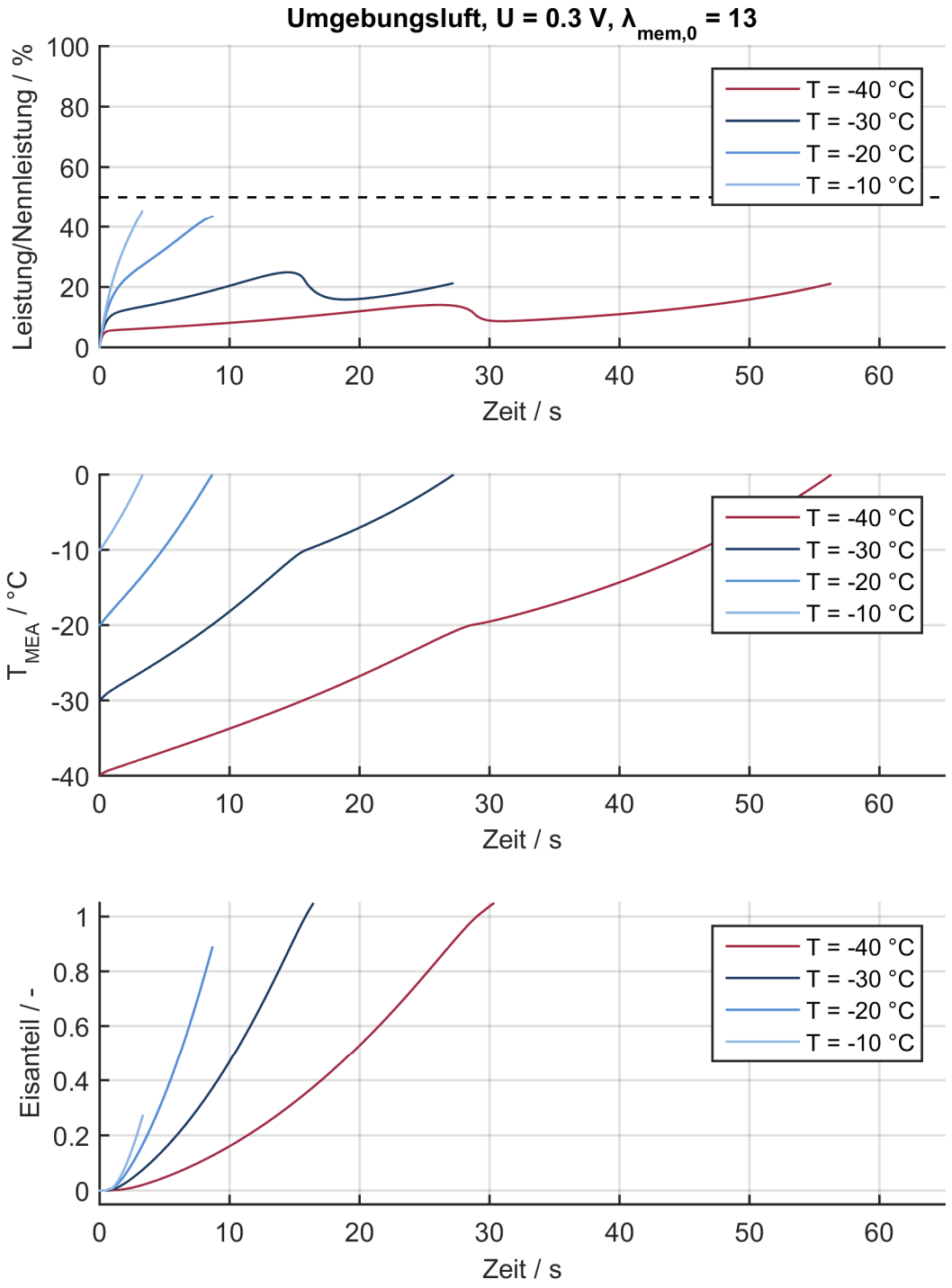


Abbildung C.1: Simulationsergebnisse zum Einfluss der Temperatur, Betrieb mit Umgebungsluft

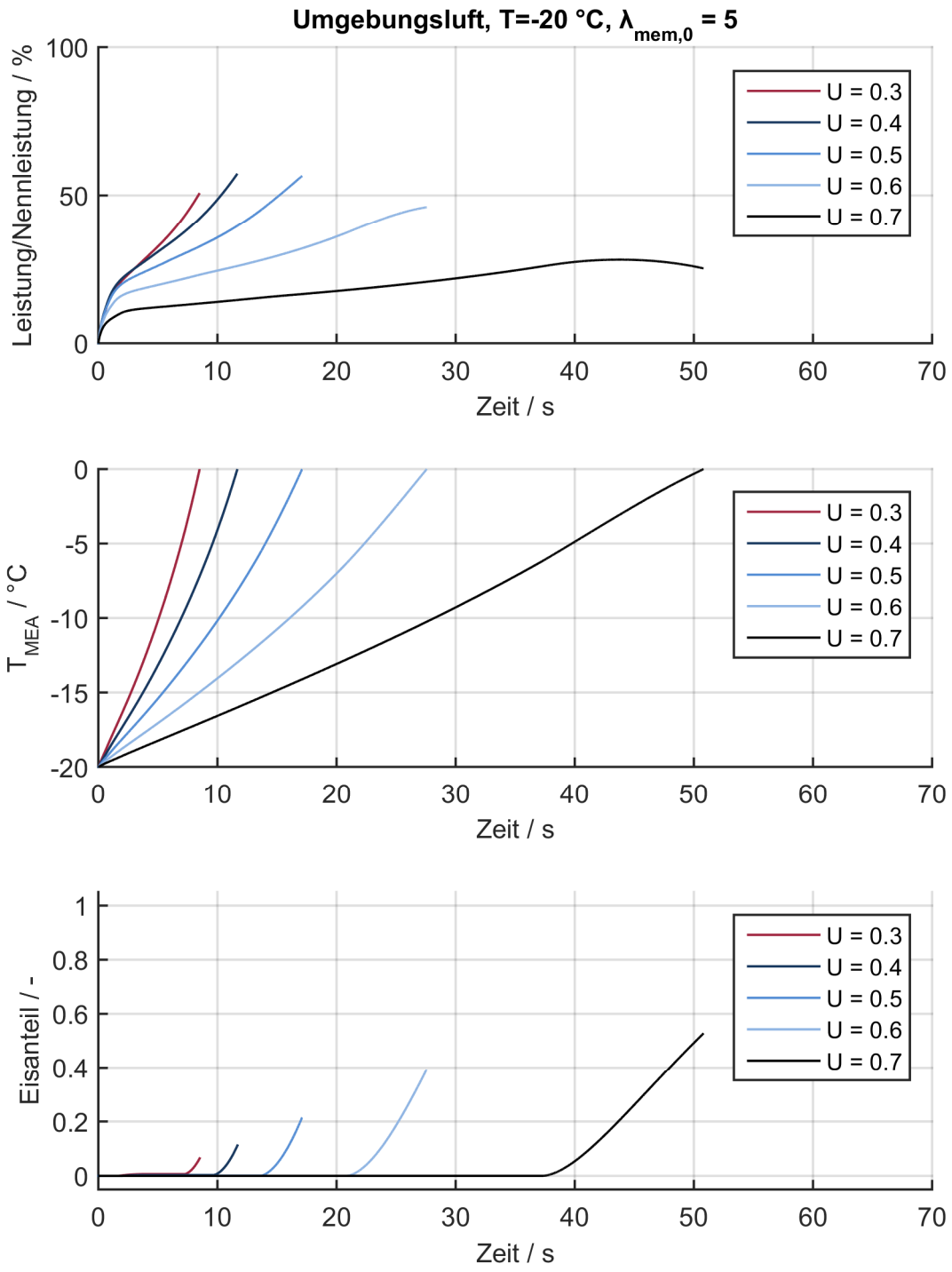


Abbildung C.2: Simulationsergebnisse zum Einfluss der Spannung, Betrieb mit Umgebungsluft

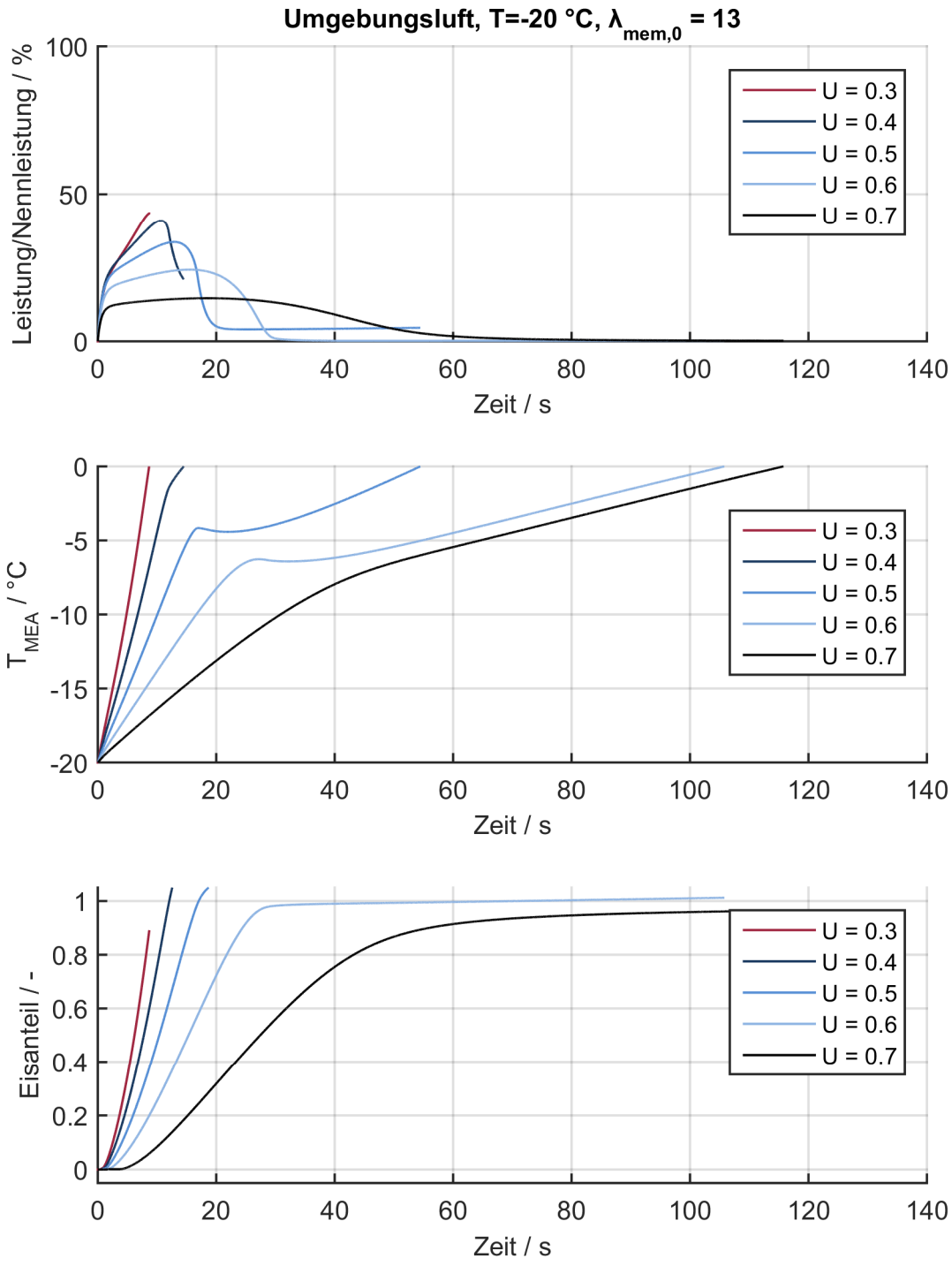


Abbildung C.3: Simulationsergebnisse zum Einfluss der Spüldauer, Betrieb mit Umgebungsluft

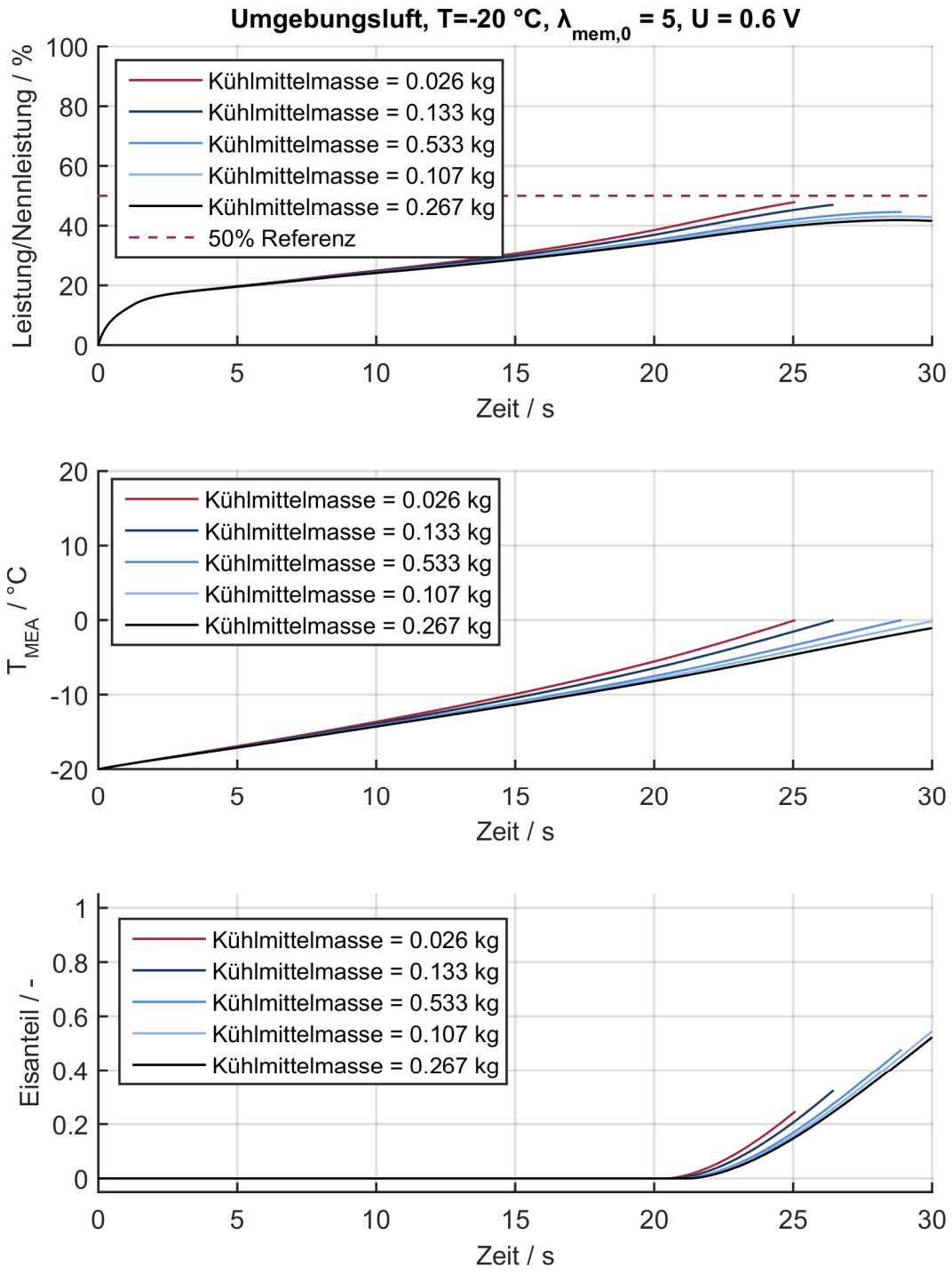


Abbildung C.4: Simulationsergebnisse zum Einfluss der Kühlmittelmasse – große Zellspannung, Betrieb mit Umgebungsluft

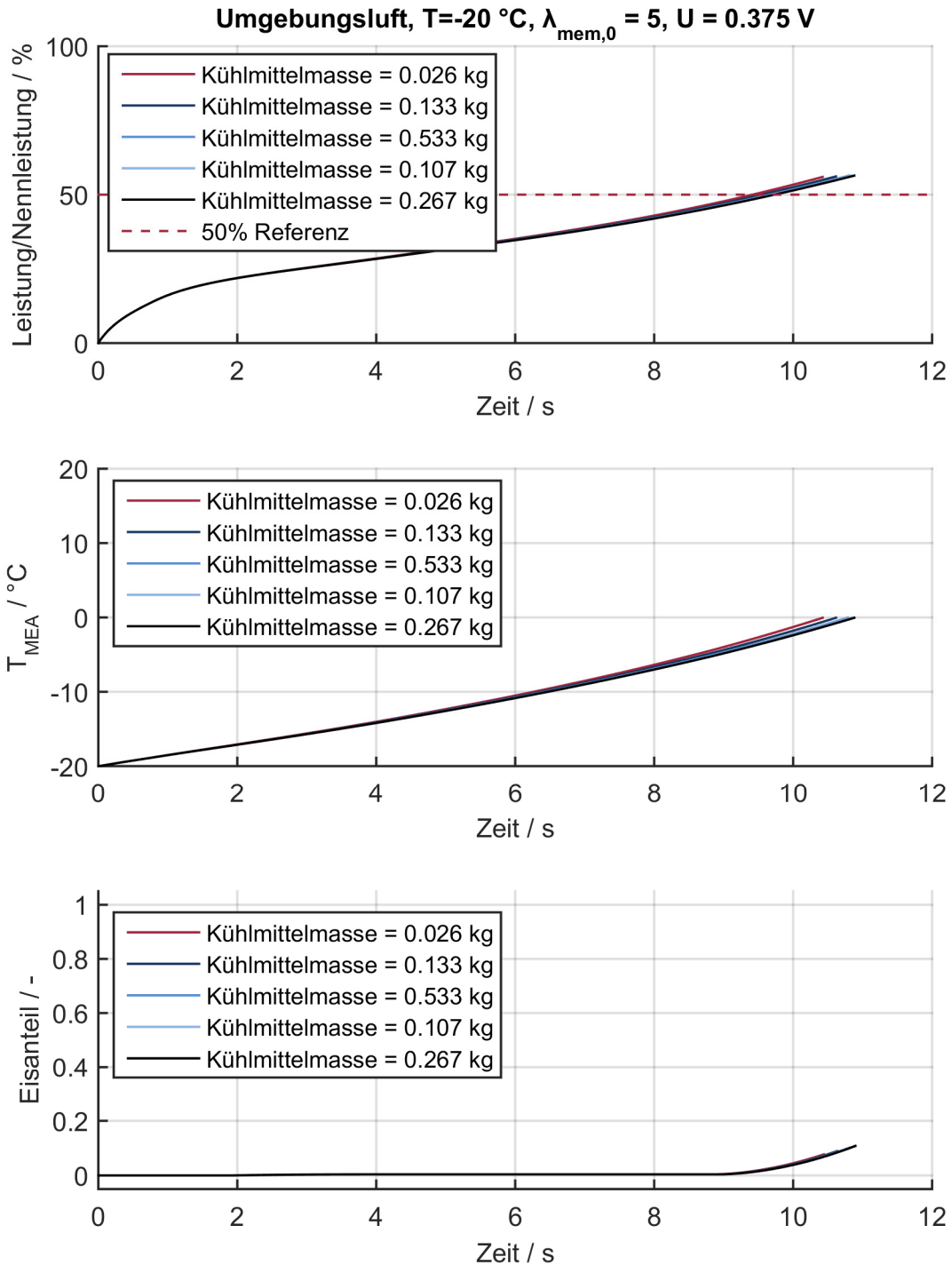


Abbildung C.5: Simulationsergebnisse zum Einfluss der Kühlmittelmasse – kleine Zellspannung, Betrieb mit Umgebungsluft