

**Institut für Flugzeugbau
der Universität Stuttgart**

Masterarbeit

Performance- und Degradationsanalyse eines
Multi-stack fuel cell systems für wasserstoffbetriebene
Flugzeugantriebe in der CS-25-Klasse

Bearbeiter*in

Timo Braun

UNIVERSITÄT STUTTGART

**Performance- und Degradationsanalyse eines
Multi-stack fuel cell systems für
wasserstoffbetriebene Flugzeugantriebe in
der CS-25-Klasse**

Autor: Timo Braun

Matrikelnummer: 3382576

Prüfer: Prof. Dr. Andreas Strohmayer

Abgabe: 15. Mai 2026



Universität Stuttgart

Universität Stuttgart
Institut für Flugzeugbau • Pfaffenwaldring 31 • 70569 Stuttgart

Institut für Flugzeugbau

Institutsleitung

Prof. Dr. Peter Middendorf
Prof. Dr. Po Wen Cheng
Prof. Dr. Andreas Strohmayr

Kontakt

Pfaffenwaldring 31
70569 Stuttgart
T 0711 685-62402
F 0711 685-62449

Timo Braun
Schwabstr. 28
70197 Stuttgart
Matr.-Nr.: 3382576

Masterarbeit

Thema:

Performance- und Degradationsanalyse eines Multi-stack fuel cell systems für wasserstoffbetriebene Flugzeugantriebe in der CS-25-Klasse

Hintergrund & Ziel der Masterarbeit:

Der Einsatz von grünem Wasserstoff als Energieträger in der Luftfahrt ist ein zentraler Schritt hin zu einer nachhaltigen Mobilität und zur Reduktion von CO₂-Emissionen in diesem Sektor. Die Verwendung von PEM-Brennstoffzellensystemen in Kombination mit elektrischen Antrieben wird aktuell als eine vielversprechende Möglichkeit diskutiert, um diese Herausforderung zur bewerkstelligen. Dabei stellt die Bereitstellung der notwendigen Systemleistung, durch das Verschalten einer Vielzahl von Einzelsystemen zu einem Multi-stack fuel cell system (=MFCS1), eine zentrale technische Hürde dar. Insbesondere ist der sichere, zuverlässige und leistungsfähige Betrieb solcher Systeme entscheidend, um die Entwicklung wasserstoffbasierter Antriebe für die CS-25 Klasse voranzutreiben.

Ziel der Arbeit ist die Performance- und Degradationsanalyse eines MFCS, mit Fokus auf die präzise Erkennung von Alterungseffekten, ihrer Auswirkung auf die Gesamtleistung sowie mögliche Regenerations-Ansätze zur Rückgewinnung eventueller Verluste. Es sollen die aktuellen Leistungsdaten des MFCS sowie dessen Energiebilanz bestimmt werden. Die Arbeit wird mit der DLR eigenen Testumgebung BALIS, einem bodengestützten MFCS mit bis zu 1,5 MW Leistung, durchgeführt.

Arbeitspunkte:

- Einarbeitung in die Systemarchitektur BALIS
- Performanceanalyse
 - Bestimmung der Gesamteffizienz & Bilanzierung des MFCS
 - Durchführung einer Fehlerabschätzung und Ableitung daraus von Optimierungspotenzialen für zukünftige Sensorauswahl.
- Degradationsanalyse
 - Recherche zu Regenerationsmethoden von PEM-BZ, sowie Anwendbarkeit bei BALIS.
 - Degradationstracking über längeren Testzeitraum mittels Polarisationskurven sowie zu erstellen den Bewertungskriterien wie Laststunden, OCV-Dauern und Shutdowns.
 - Applikation der geeigneten Methoden und Aufstellen eines Messplans für 8 Prüflinge.
 - Experimentelle Durchführung dieses Messplans und Auswertung der (potentiell) erreichten Regenerierung.
- Ausblick und Optimierungsvorschläge
 - Diskussion möglicher Architekturänderungen oder Änderungen im Prüf-/Testablauf zur Verbesserung der Performance des MFCS.

Betreuer: Andreas Bender (IFB)
Kai Sommer (DLR)

Arbeit ausgegeben am: 15.10.2025

Arbeit abgegeben am:

Stuttgart, 23.10.2025

Prof. Dr.-Ing. Andreas Strohmayr



**Deutsches Zentrum
für Luft- und Raumfahrt**
German Aerospace Center



Institut für Flugzeugbau

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht die Performance und Degradation eines wasserstoffbasierten Multi-Stack-Brennstoffzellensystems für luftfahrtrelevante Anwendungen im CS-25-Kontext. Grundlage der Untersuchungen bildet die BALIS-Testanlage des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt, an der ein Multi-Stack-Fuel-Cell-System hinsichtlich Leistungsfähigkeit, Energieflüssen und Wirkungsgraden systematisch charakterisiert wurde. Das untersuchte System besteht aus zwölf identischen Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellenmodulen mit einer Leistung von jeweils 100 kW, die in einer 2-Serien-/6-Parallel-Architektur verschaltet sind. Dabei wurden sowohl die elektrische Leistungsbereitstellung als auch die Energie- und Verlustbilanz des Gesamtsystems analysiert. In der Performanceanalyse wurden Nettowirkungsgrade des MFCS im Bereich von 36–46% über einen breiten Betriebsbereich von 600 A bis 2250 A festgestellt. Zudem wurde eine detaillierte Fehlerband- und Verlustanalyse durchgeführt.

Zur Bewertung des Langzeitverhaltens wurden relevante Degradationsmechanismen von Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen literaturbasiert eingeordnet und auf die Betriebsbedingungen der BALIS-Anlage übertragen. Mithilfe eines Degradationstrackings auf Basis standardisierter Polarisationskurven sowie aufgezeichneter Betriebsdaten wurde der zeitliche Leistungsverlauf einzelner Systeme untersucht und bewertet. Bei der Degradationsanalyse wurden einerseits über 14 Betriebsstunden hinweg Leistungsdegradationen von bis zu 1,7% und andererseits über 32 Betriebsstunden hinweg Leistungssteigerungen von bis zu 2,9% festgestellt. Besonderes Augenmerk lag dabei auf degradationsfördernden Betriebszuständen sowie auf reversiblen und irreversiblen Anteilen der Leistungsabnahme.

Abschließend wurden vier literaturbasierte Regenerationsansätze hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit unter realen Randbedingungen der BALIS-Anlage angepasst und als konkrete Prozeduren ausgearbeitet. Die entwickelten Regenerationsverfahren wurden experimentell durchgeführt und anhand definierter Bewertungsgrößen auf ihre Wirksamkeit überprüft. Dabei stellten sich Spannungspulse als einziges Verfahren heraus, das eine signifikante Leistungssteigerung von etwa 0,4% bewirken konnte. Die drei anderen Verfahren — Spannungssweeps, flüssiges Wasser infolge von Temperaturschocks und JRC — erzielten keine Leistungsverbesserung.

Der insgesamt geringe Einfluss der Regenerationsverfahren wird auf anlagenspezifische Randbedingungen, Eingriffe der Brennstoffzellenregelung sowie auf eine insgesamt geringe reversible Degradation der Brennstoffzellen zurückgeführt. Dennoch legen die Ergebnisse nahe, dass eine gezielte Reduktion reversibler Degradation zur Stabilisierung der Systemperformance zukünftiger, luftfahrtnaher Multi-Stack-Brennstoffzellensysteme beitragen kann.

Auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse werden Vorschläge zur Verbesserung der Anlagenfunktionen und der Steuerungsansätze sowie für zukünftige Betriebs- und Regenerationsstrategien wasserstoffbasierter Brennstoffzellensysteme in der Luftfahrt abgeleitet.

Abstract

This thesis investigates the performance and degradation of a hydrogen-based multi-stack fuel cell system (MFCS) for aviation-related applications within the CS-25 context. The investigations were conducted using the BALIS test facility at the German Aerospace Center (DLR), where a multi-stack fuel cell system was systematically characterized in terms of performance, energy flows, and efficiency. The system under investigation consists of twelve identical polymer electrolyte membrane fuel cell modules, each with an output of 100 kW, connected in a 2-series/6-parallel architecture. Both the electrical power delivery and the energy and loss balance of the overall system were analyzed. The performance analysis revealed net efficiencies of the MFCS in the range of 36–46% over a wide operating range from 600 A to 2250 A. In addition, a detailed error band and loss analysis was conducted.

To evaluate long-term behavior, relevant degradation mechanisms of polymer electrolyte membrane fuel cells were classified based on the literature and applied to the operating conditions of the BALIS system. Using degradation tracking based on standardized polarization curves and recorded operating data, the temporal power curve of individual systems was investigated and evaluated. The degradation analysis revealed, on the one hand, power degradations of up to 1.7% over 14 operating hours and, on the other hand, power increases of up to 2.9% over 32 operating hours. Particular attention was paid to operating conditions that promote degradation as well as to the reversible and irreversible components of the power decline.

Finally, four literature-based regeneration approaches were adapted to the real-world operating conditions of the BALIS plant and developed into concrete procedures. The developed regeneration methods were experimentally implemented and tested for effectiveness using defined evaluation metrics. Voltage pulses emerged as the only method capable of achieving a significant power increase of approximately 0.4%. The three other methods—voltage sweeps, liquid water resulting from temperature shocks, and JRC—did not yield any power improvement.

The overall minor influence of the regeneration methods is attributed to system-specific boundary conditions, interventions by the fuel cell control system, and an overall low level of reversible degradation of the fuel cells. Nevertheless, the results suggest that a targeted reduction in reversible degradation can contribute to stabilizing the system performance of future aviation-related multi-stack fuel cell systems.

Based on the findings, recommendations are derived for improving system functions and control approaches, as well as for future operating and regeneration strategies for hydrogen-based fuel cell systems in aviation.

Inhaltsverzeichnis

Aufgabenstellung	iv
Kurzfassung	v
Abstract	vi
Inhaltsverzeichnis	vii
Nomenklatur	x
Abbildungsverzeichnis	xiii
Tabellenverzeichnis	xv
1. Einleitung	1
1.1. Decarbonisierung und Klimaneutralität in der zivilen Luftfahrt	1
1.2. Ziel der Arbeit	2
2. Brennstoffzellen	3
2.1. Aufbau und Funktionsweise	3
2.2. Betrieb eines Brennstoffzellen-Stacks	4
2.2.1. Stackaufbau und Komponenten	5
2.2.2. Modulaufbau, BoP-Komponenten und Systemgrenzen	6
2.2.3. Betrieb eines BZ-Stacks und Moduls	6
3. Versuchsanlage BALIS	8
3.1. Aufbau und technische Möglichkeiten	8
3.1.1. BZ-Testfeld	8
3.1.2. Haustechnik — Kathodenluft, Kühlkreisläufe, Wasserstoff & Stickstoff	11
3.1.3. Leitwarte & Puma	13
3.2. Experimentelle Methoden	14
3.2.1. Methode zur Erfassung von Polarisationskurven	14
3.2.2. Parallelbetrieb des MFCS	15
4. Performanceanalyse	16
4.1. Bilanzierung des MFCS	16
4.2. Effizienz / Wirkungsgrad	27

4.3.	Größtfehlerabschätzung	28
4.4.	Ergebnisse und Auswertung der Performanceanalyse	29
4.5.	Fehleranalyse	31
5.	Degradationsanalyse	32
5.1.	Arten von Degradation	32
5.1.1.	Degradation des Platinkatalysators	33
5.1.2.	Korrosion des Kohlenstoff-Support-Materials	35
5.1.3.	Katalysatorvergiftung	36
5.1.4.	Kontamination durch Ionomerdegredation	36
5.1.5.	Bipolarplattenschaden	36
5.1.6.	Produktwasser und Massentransport	37
5.2.	Degradationsförderndes Betriebsverhalten	38
5.2.1.	Start- und Stoppvorgänge	38
5.2.2.	OCV- und Idle-Betrieb	39
5.2.3.	Dynamische Lasten und schnelle Lastwechsel	40
5.3.	Tracking der fortlaufenden Degradation	42
5.3.1.	Dauer und Inhalt des Trackingzeitraums	42
5.3.2.	Ausgangssituation	43
5.3.3.	Bewertungskriterien	44
5.4.	Auswertung des Degradationstracking	46
6.	Regenerationsprozeduren	48
6.1.	JRC-Prozedur	49
6.2.	Flüssig-H ₂ O infolge Temperaturschocks	52
6.3.	Spannungs-Pulse	56
6.4.	Spannungs-Sweep	59
7.	Experimentelle Durchführung der Regenerationsprozeduren	62
7.1.	Zuordnung der Regenerationsprozeduren	62
7.2.	Übergeordnete Struktur des Versuchablaufs	62
7.3.	Durchführung	64
7.3.1.	JRC-Prozedur	64
7.3.2.	Flüssig-H ₂ O infolge Temperaturschocks	68
7.3.3.	Spannungs-Pulse	71
7.3.4.	Spannungs-Sweep	73
8.	Auswertung und Beurteilung der Regenerationsprozeduren	78
8.1.	UI-Checkpoints	78
8.2.	Polarisationskurven 4&5	78
9.	Fazit	81

Literaturverzeichnis	82
A. Anhang	86
A.1. Polynome der temperaturabhängigen Stoffeigenschaften	86
A.2. Fehleranalyse	87
A.3. Über Trackingzeitraum erfasste Betriebsdaten	88
A.3.1. Betriebsstundenzähler (TIC-Daten)	88
A.3.2. Polarisationskurven	90
A.4. Regenerationsprozeduren	94

Nomenklatur

Abkürzungen im Text

BPP	Bipolarplatte (engl. bipolar plate)
BoP	Anlagenperipherie (engl. Balance of Plant)
BZ	Brennstoffzelle
CS-25	Zertifizierungsspezifikation-2
CV	Zellspannung (engl. cell voltage)
DC	Gleichstrom (engl. direct current)
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
E-Mot	Elektromotor
ECSA	Elektrochemisch aktive Oberfläche (engl. electrochemically active surface area)
ESS	Energiespeichersystem (engl. energy storage system)
GDL	Gasdiffusionslagen
HER	Wasserstoffentwicklungsreaktion (engl. hydrogen evolution reaction)
HOR	Wasserstoffoxidation (engl. hydrogen oxidation reaction)
HT	Hochtemperatur (engl. high temperature)
HV	Hochspannung (engl. high voltage)
JRC	Gemeinsame Forschungsstelle der Europäischen Kommission (engl. Joint Research Centre)
LT	Niedertemperatur (engl. low temperature)
LV	Niederspannung (engl. low voltage)

MEA	Membran-Elektroden-Einheit (engl. membrane electrode assembly)
MFCs	Multi-Stack Brennstoffzellsystem (engl. multi-stack fuel cell system)
OCV	Leerlaufspannung (engl. open circuit voltage)
ORR	Sauerstoffreduktion (engl. oxygen reduction reaction)
P&ID	Rohrleitungs- und Instrumentierungsdiagramm (engl. piping and instrumentation diagram)
PDU	Stromverteilungseinheit (engl. power distribution unit)
PEM	Protonen Austausch Membran (engl. proton exchange membrane)
RCM	Zellumkehrungsmechanismus (engl. reverse-current mechanism)
SD	Abschaltung (engl. shutdown)
TIC	Zählergrößen für Betriebszeiträume (engl. Time-in-Category)
UI	Polarisationskurve / U-I-Kennlinie

Indizes - Abkürzungen in Formeln / Variablen

Anod	Anodenseite
aus	Auslass / Austritt
chem	chemisch
Cori	Coriolis-Messung / Coriolis-Sensor
ein	Einlass / Eintritt
el	elektrisch
ESS1	Energy Storage System Messpunkt 1 (als Index verwendet)
(g)	gasförmig
HT	Hochtemperatur-Kreis / Hochtemperaturseitig
in	inlet
Kath	Kathodenseite
(f)	flüssig
LT	Niedertemperatur-Kreis / Niedertemperaturseitig
Luft	Luft (als Trägergasindex)

out	outlet
PDU	Power Distribution Unit (als Index verwendet)
prod	produziert
purge	gespühlt
Rev	Rücklauf
verb	verbraucht

Lateinisch

Symbol	Einheit	Beschreibung
c_p	$\left[\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}\right]$	Spezifische Wärmekapazität
E^0	[V]	Standardpotential
F	$\left[\frac{\text{C}}{\text{mol}}\right]$	Faraday-Konstante
HHV	$\left[\frac{\text{J}}{\text{kg}}\right]$	Oberer Heizwert
I	[A]	Stromstärke (allgemein)
M	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{mol}}\right]$	Molare Masse
n	[-]	Anzahl (kontextabhängig: Zellen, Module)
P	[W]	Leistung
R	$\left[\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right]$	Universelle Gaskonstante
T	[K]	Temperatur
U	[V]	Spannung
$\dot{m}$	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{s}}\right]$	Massenstrom
$\dot{Q}$	[W]	Wärmestrom
$\dot{V}$	$\left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}}\right]$	Volumenstrom

Griechisch

Symbol	Einheit	Beschreibung
Δ	[-]	Differenz / Änderung
ρ	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$	Dichte
η	[%]	Wirkungsgrad
λ	[-]	Stöchiometrieverhältnis
φ	[-]	Relative Feuchte
ϑ	[K]	Temperatur

Abbildungsverzeichnis

2.1. Aufbau einer Protonen-Austausch-Membran-Brennstoffzelle (Einzelzelle) . .	4
2.2. Aufbau eines PEM-Brennstoffzellen-Stacks	5
2.3. Modulübersicht mit Stack und relevanten BoP-Komponenten	6
3.1. Übersicht der BALIS Testanlage Anordnung der Testfelder	8
3.2. Schematischer Aufbau des BALIS-Brennstoffzellen-Testfelds	9
3.3. Anschlüsse eines PS-100-Moduls in String-Konfiguration mit PDU	11
3.4. P&ID des HT-KK mit Wärmetauscher, Position der Temperaturfühler, Ventilregelung auf Hausseite für T-out und Bypass-Ventil	13
3.5. Stromstufen und Haltezeiten der Polarisationskurven von BALIS auf String-Niveau	14
4.1. Definition der relevanten Systemgrenzen für die Bilanzierung	17
4.2. Teilmassenströme der Anode und Kathode aufgetragen über die angenommenen Temperaturen	20
4.3. Grafische Darstellung der Anteile der Ausgangsleistungen an gesamter Ausgangsleistung	30
5.1. Hauptarten von Leistungsverlusten in PEM-Brennstoffzellen	33
5.2. Bildungsmechanismen von Platinoxiden	34
5.3. Degradationsmechanismen des Platin-Katalysators	35
5.4. Reverse-Current-Mechanismus bei Start-Stopp	38
5.5. Luft-Mangel unter dynamischer Last	41
5.6. Zeitstrahl des Degradationstrackings	42
5.7. B1B2 Polarisationskurven 1-4 des Strings	46
6.1. Geplanter Ablauf eines Temperaturschock-Zyklus	53
6.2. Ablauf eines Spannungs-Puls-Zyklus	56
7.1. Übergeordnete Struktur des Versuchablaufs	63
7.2. Umbauten zur Durchführung der JRC-Regeneration	64
7.3. Betriebsparameter während der Durchführung der JRC-Regenerationsprozedur	67
7.4. HT-KK-Temperaturen während der flüssig-H ₂ O-TEMP Regenerationsprozedur	70
7.5. Gemessene Betriebsparameter während der Durchführung der Puls-Regenerationsprozedur	72

7.6. Installationen zum Herbeiführen von Sauerstoffmangel	73
7.7. Betriebsparameter während der Sweep-Regenerationsprozedur	76
7.8. Abschnitt (7) der Sweep-Regenerationsprozedur mit niedrigsten Zellspannungen	77
8.1. Übersicht der Polarisationskurven-Änderung infolge der Regenerationsproze- duren	79
A.2. D1D2 — Polarisationskurven 1-4	90
A.4. C1C2 — Polarisationskurven 1-4	91
A.6. B1B2 — Polarisationskurven 1-4	92
A.8. A1A2 — Polarisationskurven 1-4	93
A.10.D1D2 — Polarisationskurven 4-5	94
A.12.C1C2 — Polarisationskurven 4-5	95
A.14.B1B2 — Polarisationskurven 4-5	96
A.16.A1A2 — Polarisationskurven 4-5	97

Tabellenverzeichnis

4.1. Parameter der sensiblen Wärmeströme an der Anode	25
4.2. Parameter der sensiblen Wärmeströme an der Kathode	26
4.3. Messgenauigkeiten und Größtfehler der für Berechnungen genutzten Sensoren	28
4.4. Leistungsbilanz MFCS mit Größtfehler	29
4.5. Brutto- und Netto-Wirkungsgrad des MFCS mit Größtfehler	30
4.6. Größtfehler der Bilanzkomponenten bei verschiedenen Betriebspunkten (RSS- kombiniert)	31
5.1. Richtwerte für Lastfall-abhängige Degradationsraten auf Zellebene	43
5.2. Lastbereiche der Betriebszeiterfassung	44
5.3. Prozentuale Spannungsdifferenzen zwischen aufeinanderfolgenden UI-Linien von B1B2 über den gesamten Stromdichtebereich.	46
5.4. Betriebszeiten und Anzahl der Starts von B1B2 über den gesamten Tracking- zeitraum sowie für die Zeiträume zwischen den UI-Messungen.	47
5.5. Betriebszeiten und Anzahl der Starts der vier Strings über den gesamten Trackingzeitraum	47
5.6. Mittelwert der prozentualen Spannungsdifferenzen zwischen den UI- Messungen von D1D2, C1C2, B1B2 und A1A2 über den gesamten Strom- dichtebereich.	47
6.1. Ablauf der JRC-Regenerationsprozedur und regenerative Effekte	49
6.2. Ablauf eines Temperaturschock-Zyklus	54
6.3. Abschnitte eines Pulses	57
6.4. Ablauf eines Sweeps	60
7.1. Ablauf der JRC-Regenerationsprozedur	65
7.2. Durchführung der flüssig-H ₂ O-Regenerationsprozedur	68
7.3. Durchführung der Puls-Regenerationsprozedur	71
7.4. Ablauf der Sweep-Regeneration – Abschnitte, Einstellungen und Ereignisse .	75
8.1. Zusätzliche Übersicht: gemessene Spannungen bei den UI-Checkpoints und ihre prozentualen Änderungen.	78
8.2. Übersicht der prozentualen Änderung der Zellspannung zwischen UI 4 und 5 in Abhängigkeit des anliegenden Stroms.	80

A.1. Fehleranalyse der Sensortypen nach Gesamt-Beitrag, Beitrag pro Sensor und Anteil am Gesamtfehler.	87
A.2. D1D2 — TIC-Werte des Betriebsstundenzählers	88
A.3. C1C2 — TIC-Werte des Betriebsstundenzählers	88
A.4. B1B2 — TIC-Werte des Betriebsstundenzählers	89
A.5. A1A2 — TIC-Werte des Betriebsstundenzählers	89
A.6. Gesamtübersicht der Betriebszeiten aller Strings	89
A.7. D1D2 — Prozentuale Spannungsdifferenzen zwischen aufeinanderfolgenden UI-Linien	90
A.8. C1C2 — Prozentuale Spannungsdifferenzen zwischen aufeinanderfolgenden UI-Linien	91
A.9. B1B2 — Prozentuale Spannungsdifferenzen zwischen aufeinanderfolgenden UI-Linien	92
A.10.A1A2 — Prozentuale Spannungsdifferenzen zwischen aufeinanderfolgenden UI-Linien	93
A.11.D1D2 — Prozentuale Aenderung der Zellspannung zwischen UI 4 und 5 in Abhaengigkeit des anliegenden Stroms.	94
A.12.C1C2 — Prozentuale Aenderung der Zellspannung zwischen UI 4 und 5 in Abhaengigkeit des anliegenden Stroms.	95
A.13.B1B2 — Prozentuale Aenderung der Zellspannung zwischen UI 4 und 5 in Abhaengigkeit des anliegenden Stroms.	96
A.14.A1A2 — Prozentuale Aenderung der Zellspannung zwischen UI 4 und 5 in Abhaengigkeit des anliegenden Stroms.	97

1. Einleitung

1.1. Decarbonisierung und Klimaneutralität in der zivilen Luftfahrt

Die zivile Luftfahrt steht unter erheblichem Dekarbonisierungsdruck und hat die Entwicklung klimaverträglicher Antriebskonzepte daher zu einem zentralen Forschungsthema erklärt. Wasserstoff-elektrische Antriebe mit PEM-Brennstoffzellen (Polymerelektrolytmembran) gelten dabei als vielversprechende Option für regional und kurzstreckengebundene Flugzeuge, da sie lokal emissionsfrei arbeiten und hohe Wirkungsgrade ermöglichen. Für die erforderlichen, passagier-luftfahrttauglichen Leistungsniveaus ist ein Einzelstack jedoch nicht ausreichend; stattdessen werden skalierbare Multi-Stack Fuel Cell Systems (MFCS) im Megawatt-Bereich benötigt.

Konverterfreie MFCS-Topologien stellen dabei eine attraktive Alternative dar, da sie gleichzeitig die Systemkomplexität, die Gesamtmasse und potenzielle Energiewandlungsverluste minimieren — drei zentrale Optimierungsziele der modernen Luftfahrt. Die elektrische Kopplung und Interaktion zwischen parallel oder seriell verschalteten Stacks wirft jedoch neue wissenschaftliche Fragen auf, insbesondere hinsichtlich Stromaufteilung, Systemstabilität und der nutzbaren Gesamtleistung. Trotz erster Demonstratoren bleiben die experimentellen Daten zu MFCS unter realitätsnahen Luftfahrtbedingungen begrenzt. Dies ist insofern kritisch, als Degradationsprozesse — sowohl reversibel als auch irreversibel — die Leistung, Lebensdauer und Betriebssicherheit direkt beeinflussen und für luftfahrttaugliche Systeme daher von besonderer Relevanz sind. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, Literaturerkenntnisse aus dem Zell- und Labormaßstab auf große, realistische Testumgebungen (z. B. BALIS) zu übertragen und dort praktisch zu validieren.

1.2. Ziel der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist die Performance- und Degradationsanalyse eines wasserstoffbasierten Multi-Stack-Brennstoffzellensystems für Luftfahrtanwendungen (CS-25-Kontext). Das auf der BALIS-Anlage eingesetzte MFCS wird systematisch hinsichtlich Leistungsfähigkeit und Energieflüssen, einschließlich Wirkungsgraden und Bilanzierung, charakterisiert. Relevante Degradationsmechanismen sowie degradationsfördernde Betriebszustände werden literaturbasiert eingeordnet und auf die Bedingungen des BALIS-Betriebs übertragen. Mittels Degradationstracking — unter anderem durch wiederholte Polarisationskurven und die Auswertung betriebsspezifischer Messdaten — wird der zeitliche Leistungsverlauf der betrachteten Strings erfasst und bewertet. Literaturbasierte Regenerationsansätze werden an die realen Randbedingungen der BALIS-Anlage angepasst und als konkrete Prozeduren ausgearbeitet; diese Prozeduren werden experimentell durchgeführt und anhand definierter Bewertungsgrößen (Checkpoint- und UI-Vergleich) auf ihre Wirksamkeit geprüft. Abschließend wird bewertet, welche Verfahren unter praxisnahen Randbedingungen umsetzbar sind, welchen Beitrag sie zur Stabilisierung der MFCS-Leistung leisten und welche Schlussfolgerungen sich daraus für zukünftige Betriebs- und Regenerationsstrategien in luftfahrtnahen Brennstoffzellensystemen ableiten lassen.

2. Brennstoffzellen

2.1. Aufbau und Funktionsweise

Die Protonen-Austausch-Membran-Brennstoffzelle (PEM-BZ) ist ein elektrochemischer Energiewandler, der die chemische Energie von Wasserstoff direkt in elektrische Energie umsetzt. Im Unterschied zu einer Batterie, bei der die Reaktionspartner in der Zelle gespeichert sind und während des Betriebs umgesetzt werden, werden in der Brennstoffzelle Brennstoff und Oxidationsmittel kontinuierlich zugeführt. Als Reaktionsprodukte entstehen Wasser und Abwärme, die im Systembetrieb aktiv abgeführt werden müssen [1].

Der schematische Aufbau einer PEM-BZ ist in ABBILDUNG 2.1 dargestellt. Das zentrale Funktionselement ist die protonenleitende Polymermembran, die zugleich als Elektrolyt wirkt. Diese ist für Reaktionsgase weitgehend undurchlässig [1], erlaubt jedoch den Protonentransport. Beidseitig der Membran befinden sich poröse, elektrisch leitfähige Elektroden mit Katalysatorschichten (typischerweise Pt-basiert), an denen die Teilreaktionen stattfinden [1]. Dadurch werden Ladungstrennung, Ionentransport in der Membran und Elektronentransport über den externen Stromkreis gekoppelt.

Eine einzelne PEM-Zelle liefert unter Last typischerweise weniger als 1 V; für technische Anwendungen werden daher mehrere Zellen elektrisch in Reihe zu einem Stack verschaltet [1]. Für die Luftfahrt wird in der aktuellen Literatur vor allem die niedertemperatur PEM-BZ als realistische Option eingeordnet, unter anderem aufgrund des günstigen Zusammenspiels aus Wirkungsgrad, Leistungsdichte und dynamischem Betriebsverhalten [2].

Chemische Reaktionen in einer PEM-BZ

Die grundlegende elektrochemische Reaktion in einer PEM-BZ setzt sich aus den folgenden zwei Teilreaktionen zusammen:

Wasserstoffoxidation (HOR, engl. hydrogen oxidation reaction) an der Anode:



Sauerstoffreduktion (ORR, engl. oxygen reduction reaction) an der Kathode:



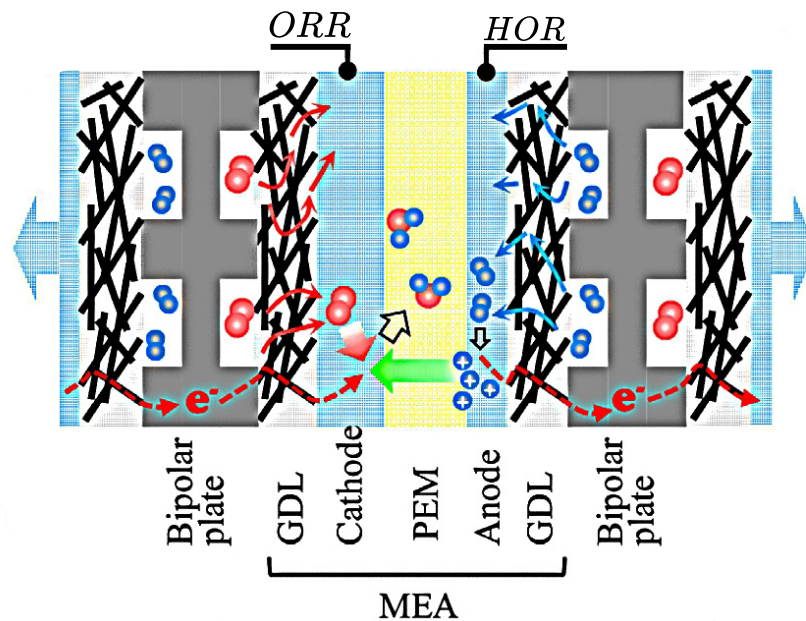


ABBILDUNG 2.1.: Aufbau einer PEM-BZ (Einzelzelle) [3]

An der Anode wird Wasserstoff in Protonen und Elektronen aufgespalten. Die Protonen werden durch die Membran zur Kathode transportiert, während die Elektronen über den externen Stromkreis fließen und dort nutzbare elektrische Arbeit leisten. An der Kathode reagieren Sauerstoff, Protonen und Elektronen zu Wasser.

Die Gesamtreaktion nach GLEICHUNG (2.3) entspricht damit der Wasserstoffverbrennung, jedoch als elektrochemischer und nicht als thermischer Umwandlungsprozess [1].



2.2. Betrieb eines Brennstoffzellen-Stacks

Da die Zellspannung einer Einzelzelle gering ist, erfolgt die Leistungsbereitstellung in der Regel über einen BZ-Stack mit seriell verschalteten Einzelzellen. Die Stackauslegung beginnt mit der Festlegung von aktiver Zellfläche und Zellanzahl auf Basis von Anwendungsanforderungen wie Sollleistung, Zielspannungsbereich, Wirkungsgrad sowie Volumen- und Massenrestriktionen [1]. Zwischen diesen Zielgrößen bestehen Zielkonflikte, die in der Praxis als Auslegungs-Kompromiss aufgelöst werden müssen.

Für einen stabilen Betrieb sind neben der elektrochemisch aktiven Stackstruktur die Balance-of-Plant- (BoP-) Komponenten entscheidend. Diese umfassen unter anderem die Reaktantenzufuhr und Abgasabfuhr, das Thermomanagement, die elektrische Leistungskonditionierung, die Betriebsüberwachung sowie die Start-/Stopp-Regelung [1]. Damit ergeben sich klare Systemgrenzen für die späteren Bilanzierungen: Anodenpfad, Kathodenpfad, Kühlkreislauf und elektrische Peripherie.

2.2.1. Stackaufbau und Komponenten

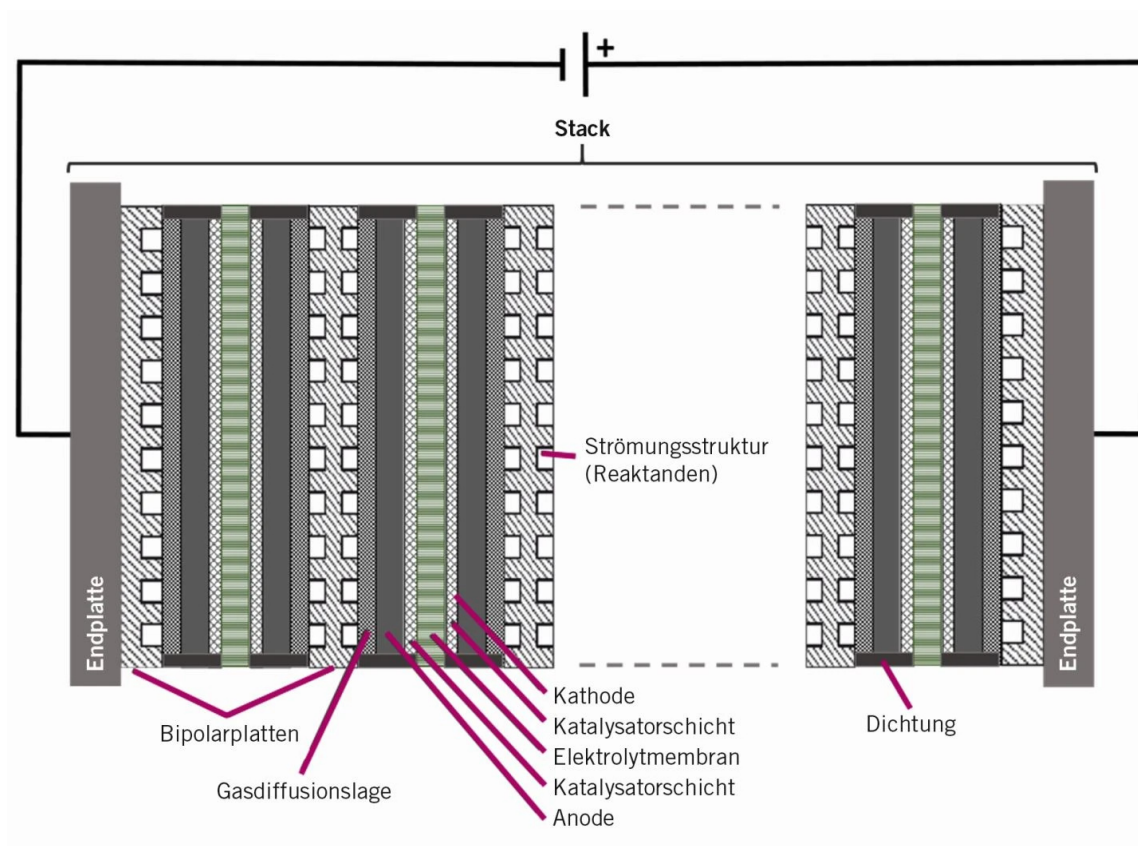


ABBILDUNG 2.2.: Aufbau eines PEM-Brennstoffzellen-Stacks

Die grundlegende aktive Einheit ist die Membran-Elektroden-Einheit (MEA), die aus Membran, katalytisch aktiven Elektrodenlagen sowie Gasdiffusionslagen (GDL) besteht. Die GDL übernimmt mehrere Schlüsselfunktionen: Transport der Reaktionsgase zur Katalysatorschicht, Abfuhr von Produktwasser, elektrische Kontaktierung zwischen Katalysatorschicht und Bipolarplatte, Wärmeleitung sowie mechanische Stützung der MEA [1].

Zwischen benachbarten Zellen kommen Bipolarplatten als stromführende, gastrennende und strukturell tragende Bauteile zum Einsatz. Sie müssen elektrisch und thermisch leitfähig, gegenüber Reaktionsgasen dicht, korrosionsbeständig sowie zugleich massen- und kostenoptimiert ausgelegt sein [1]. In der Regel enthalten die Bipolarplatten auch die Strömungsfelder für Anode und Kathode.

Der BZ-Stack stellt den zentralen energieumwandelnden Kern des Systems dar und arbeitet passiv; seine Funktion ist damit direkt von der umgebenden Systemperipherie abhängig. Für hochleistungsfähige Anwendungen in der Luftfahrt werden typischerweise viele Einzelzellen in Serie kombiniert, wobei der BZ-Stack aufgrund material- und fertigungstechnischer Anforderungen einen wesentlichen Kostenanteil des Gesamtsystems ausmacht [2].

2.2.2. Modulaufbau, BoP-Komponenten und Systemgrenzen

Die Systemarchitektur einer PEM-BZ ist ein Zusammenspiel aus elektrischem Teilsystem, Anodensystem, Kathodensystem und Kühlsystem um den Stack [2]. In dieser Darstellung umfasst das Anodensystem insbesondere Wasserstoffspeicher, Absperr- und Druckregelorgane, Rezirkulationspfad sowie Purge-Funktion; das Kathodensystem umfasst Luftpfad mit Gebläse/Verdichter, Filterung, Bypass- und Konditionierungselementen sowie Wasserabscheidung; das Kühlsystem umfasst Pumpen-, Filter-, Wärmeübertrager- und Ausdehnungsfunktionen. Ergänzend ist das elektrische Teilsystem mit Lastschalter, Wandlern und Batterie relevant [2].

Damit lassen sich für die Bilanzierung klare Systemgrenzen festlegen: (i) Reaktantenzufuhr und Abgasabfuhr im Anoden- und Kathodenpfad, (ii) Thermomanagement im Kühlkreislauf, (iii) elektrische Leistungsbereitstellung inklusive Start- und Lastpufferung.

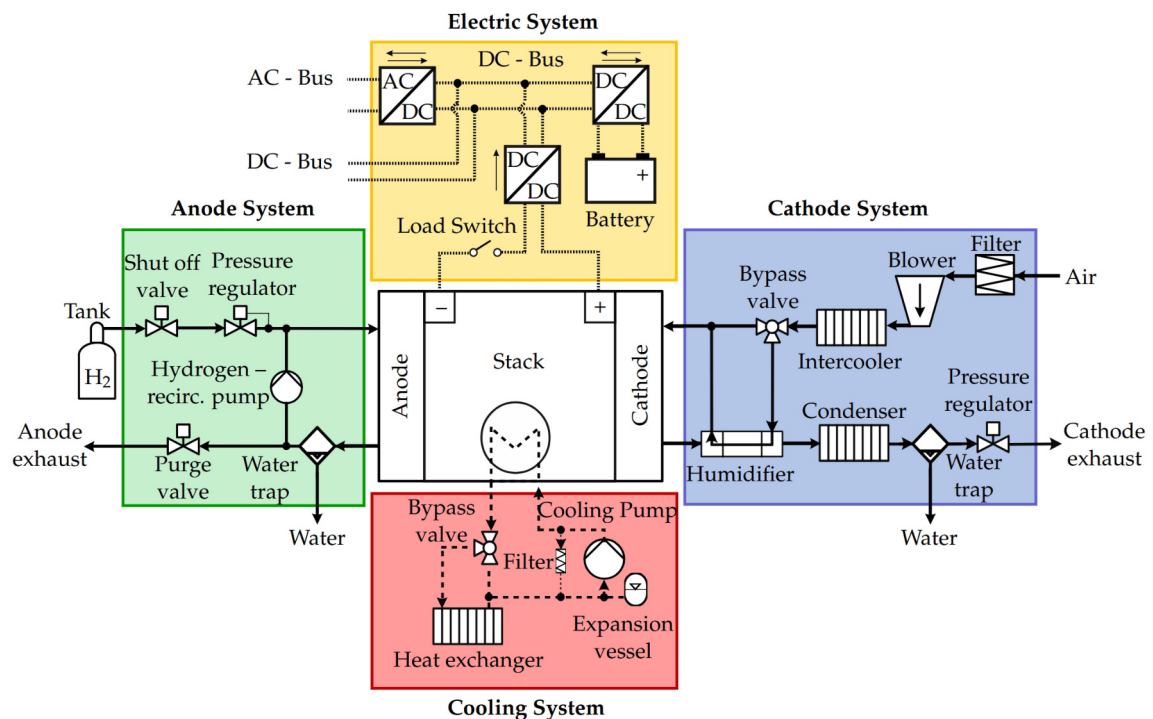


ABBILDUNG 2.3.: Modulübersicht mit Stack und relevanten BoP-Komponenten [2]

2.2.3. Betrieb eines BZ-Stacks und Moduls

Ein zentraler Betriebsaspekt ist die gleichmäßige Reaktantenverteilung auf alle Zellen. Diese wird über Einlass- und Auslassmanifolds erreicht, deren Querschnitte so zu dimensionieren sind, dass Druckverluste und Volumenströme eine möglichst homogene Zellversorgung sicherstellen. Für die Stackdurchströmung werden diverse Konfigurationen eingesetzt, welche bei korrekter Auslegung gleichermaßen für eine homogene Verteilung sorgen [1].

Weiterhin bestimmen Betriebsdruck, Temperatur und Befeuchtungsstrategie das Leistungs-

verhalten. Eine Druckerhöhung verbessert zwar die Zelleistung, bei Luftbetrieb entsteht jedoch ein parasitärer Leistungsbedarf für Gebläse bzw. Verdichter, der auf Systemebene gegen den Leistungsgewinn abzuwägen ist [1]. Für Niedertemperatur (LT, engl. low temperature) - PEM-Systeme liegen typische Betriebstemperaturen im Bereich von 60–80 °C; gleichzeitig ist eine geeignete Wasser- und Wärmeführung erforderlich, um Membranaustrocknung, lokale Überflutung und Effizienzverluste zu vermeiden [1]. Für luftfahrtspezifische Systemkonzepte ist zudem auf ausgeprägte Druck- und Temperaturgradienten über das Gesamtmodul zu achten, sowie auf den starken Einfluss der Umgebungsbedingungen [2].

Auf Modulebene ist insbesondere die Kopplung aus Stack und BoP für den Betriebsablauf maßgeblich: Das System wird typischerweise über eine Batterie oder externe Stromversorgung gestartet, da Hilfsaggregate für die initiale Versorgung mit Reaktanten und Kühlmedium elektrische Leistung benötigen. Erst nach Aufbau geeigneter Reaktionsbedingungen im Stack kann die elektrische Leistungsabgabe aus dem Brennstoffzellensystem selbst übernommen werden [2]. In hybriden Luftfahrtanwendungen kann die Batterie außerdem Lastspitzen (z. B. Start und Steigflug) temporär abdecken, während der Stack als Grundlastquelle betrieben wird [2].

Für den robusten Modulbetrieb sind neben der Regelung von Druck, Temperatur und Feuchte insbesondere Sicherheitsfunktionen relevant. Dazu zählt unter anderem die Wasserstoffleckage-Detektion sowie die Überwachung besonders kritischer Bereiche wie Dichtstellen, Pumpen und Ventile [2]. Damit wird deutlich, dass ein stabiler Leistungsbetrieb unmittelbar von der Integrität der BoP-Komponenten abhängt.

Für luftfahrtrelevante Anwendungen rücken Masse, Volumen und Wirkungsgrad besonders stark in den Vordergrund. Bereits in der Stackauslegung werden daher Gewichts- und Volumenrestriktionen explizit als Randbedingungen berücksichtigt [1]. Des Weiteren kann in Anwendungen mit mitgeführten Reaktanten (z. B. Raumfahrt) ein Betrieb bei höherer nomineller Zellspannung vorteilhaft sein, weil die gesteigerte Effizienz den Reaktantenbedarf senkt, auch wenn dafür größere aktive Flächen erforderlich sind [1].

3. Versuchsanlage BALIS

Die Forschungseinrichtung BALIS am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) dient der systematischen Untersuchung von Multi-Stack-Brennstoffzellensystemen im MW-Bereich hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit, Bedienbarkeit und Interaktionsmechanismen für Anwendungen in der Luftfahrt [4, 5]. Die in ABBILDUNG 3.1 dargestellte Versuchsanlage BALIS ist modular aufgebaut und umfasst Testfelder für Brennstoffzellen (BZ), Elektromotoren (E-Mot), Batterien sowie flüssigen Wasserstoff (LH2). Die Testfelder können sowohl einzeln als auch gekoppelt betrieben werden [4, 6].

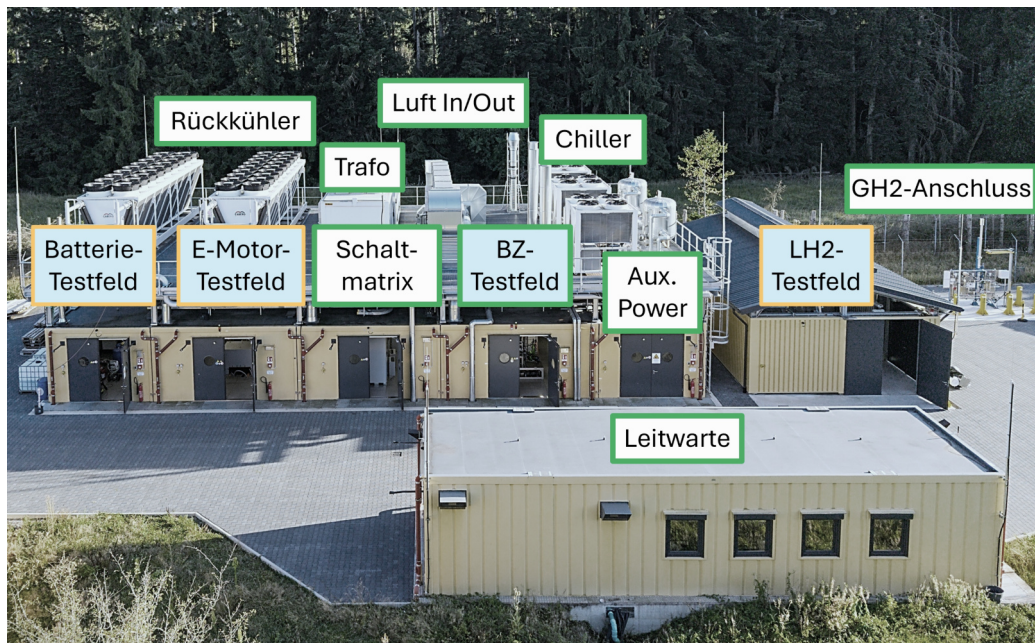


ABBILDUNG 3.1.: Übersicht der BALIS Testanlage | Anordnung der Testfelder

3.1. Aufbau und technische Möglichkeiten

3.1.1. BZ-Testfeld

Das BZ-Testfeld der BALIS-Anlage basiert auf einer modularen Architektur, die aus 12 PS-100-Modulen in einer 2s6p-Konfiguration besteht. Diese Anordnung umfasst sechs parallel geschaltete Strings, wobei jeder String aus zwei in Serie geschalteten Modulen besteht. Die theoretische Nettoleistung des Systems beträgt 1,2 MW [4]. Die kleinste operative Ein-

heit des Testfelds ist ein String, der aus zwei Modulen in einer Master-Slave-Konfiguration besteht. Die Steuerung der Strings erfolgt über die jeweiligen String-Controller [4, 7].

Die in ABBILDUNG 3.2 dargestellte elektrische Verschaltung des Testfelds ist so ausgelegt, dass jeweils drei Strings parallel an eine Power Distribution Unit (PDU) angeschlossen sind. Zwei dieser PDUs sind wiederum parallel über die Switch-Matrix verbunden, wodurch eine 2s6p-Verschaltung entsteht. Diese Konfiguration sorgt dafür, dass alle Strings auf ein gemeinsames Busspannungsniveau gebracht werden [4]. Die sechs Brennstoffzellen-Strings, jeweils ein Master und ein Slave, sind wie folgt benannt: D3D4, **D1D2**, **C1C2**, **B1B2**, A3A4 und **A1A2**. Die Anordnung der Module sowie die Master-Slave-Zuteilung ist ebenfalls in ABBILDUNG 3.2 dargestellt. Für das Betriebsverhalten sind die Master-Module ausschlaggebend, da sie für die Steuerung beider Module eines Strings verantwortlich sind.

Für das Degradationstracking und die Regenerationsprozeduren wurden projektbedingt nur vier der sechs Strings betrieben und verwendet. Für die Performanceanalyse wurde das gesamte Testfeld genutzt.

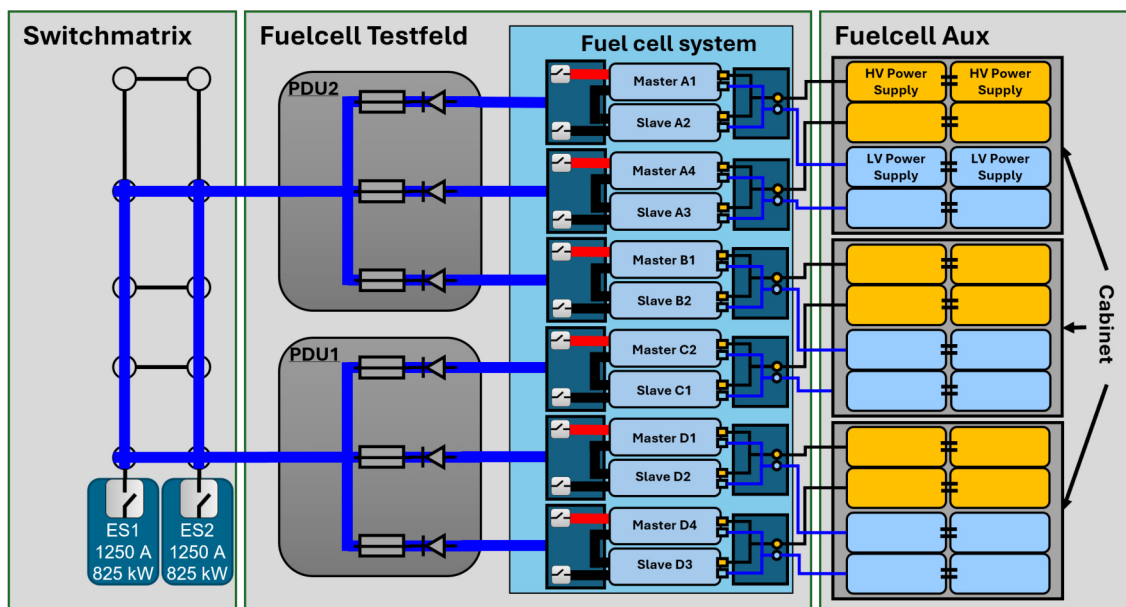


ABBILDUNG 3.2.: Schematischer Aufbau des BALIS-Brennstoffzellen-Testfelds

Switch-Matrix

Die Switch-Matrix bildet das zentrale Schaltelement der Hochspannungsinfrastruktur der BALIS-Anlage. Sie ermöglicht eine flexible Verbindung der Testfelder sowie der DC-Source/Sink-Module auf gemeinsamen Hochspannungs-Gleichstrombussen (HV-DC-Bussen) [4, 6]. Die Lastsimulation erfolgt mithilfe bidirektionaler DC-Source/Sinks der Firma AVL, die jeweils Ströme von bis zu 1250 A und Leistungen von 825 kW bereitstellen können. Überschüssige Energie kann dabei ins Netz rückgespeist werden [4].

Das Konzept der Switch-Matrix umfasst mehrere vordefinierte Use Cases, die sowohl den

isolierten Betrieb einzelner Testfelder als auch die direkte und parallele Kopplung mehrerer Subsysteme ermöglichen [4]. Für diese Arbeit ist insbesondere der Betriebsmodus „Full Parallel“ relevant und wird durchgängig genutzt. In diesem Modus werden alle Subsysteme auf ein gemeinsames galvanisches Spannungsniveau gebracht [6, 7].

PS100

Das in der BALIS-Anlage eingesetzte Modul PowerCell PS-100 zeichnet sich durch eine Nettoleistung von 100 kW und einen maximalen Strom von 420 A aus. Der Multi-Stack-Betrieb ist durch die elektrische Kopplung mehrerer Module und Strings möglich [4, 6]. Jedes Modul verfügt über integrierte Balance-of-Plant (BoP) -Komponenten inklusive Controller. Die BoP-Regelung erfolgt modulintern, beispielsweise für den Kompressor der Kathodenluft und die Ventile der Kühlkreise, während das Gesamtsystem im stromgeführten „Current Following Mode“ von der Last gesteuert wird [6, 7].

Die relevanten Betriebsgrenzen im Versuchsbetrieb umfassen einen Mindeststrom von 50 A, da unterhalb von 45 A ein Voltage-Cutoff einsetzt, sowie einen Maximalstrom von 400 A pro String, der durch anlagenseitig verbaute Sicherungen, extern definiert wird. Strom-Transienten sind ebenfalls limitiert: Unterhalb von 45 A darf die positive Stromrampe 10 A/s nicht überschreiten, während sie darüber auf 50 A/s beschränkt ist. Negative Stromrampen dürfen maximal 200 A/s betragen. Bei Überschreitung derartiger Limits, kommt es in der Regel zunächst zu einem internen Leistungsderating und final zum Abschalten des Moduls. Ähnlich verhält es sich bei Temperaturgrenzen. Die thermischen Betriebsbedingungen der Module liegen typischerweise zwischen 65 °C und 80 °C. Die Primärkühlung erfolgt mit Glysantin FC G20, das an den Anlagen-Kühlwasserkreis angebunden ist.

Die Wasserstoffversorgung der Module erfolgt parallel über eine zentrale Infrastruktur, die für einen Betriebsbereich von etwa 5,5 bar bis 16 bar und hohe Gesamtmassenströme ausgelegt ist. Der Druck am Anodeneinlass muss dabei mindestens 3 bar betragen, um den ersten internen Druckminderer zu überwinden.

Die Kommunikations- und Nebenaggregate-Schnittstellen umfassen CAN für die Steuerung, Ethernet für Diagnose und Updates sowie zusätzliche 500 V Hochspannungs- (HV, engl. high voltage) und 24 V Niederspannungs- (LV, engl. low voltage) Anschlüsse zur Stromversorgung der BoP-Komponenten mittels externer Netzteile [4, 7].

Da es sich bei den Modulen um kommerzielle Produkte handelt, ist die Einflussnahme auf die interne Regelung nur in sehr beschränktem bis gar keinem Umfang möglich.

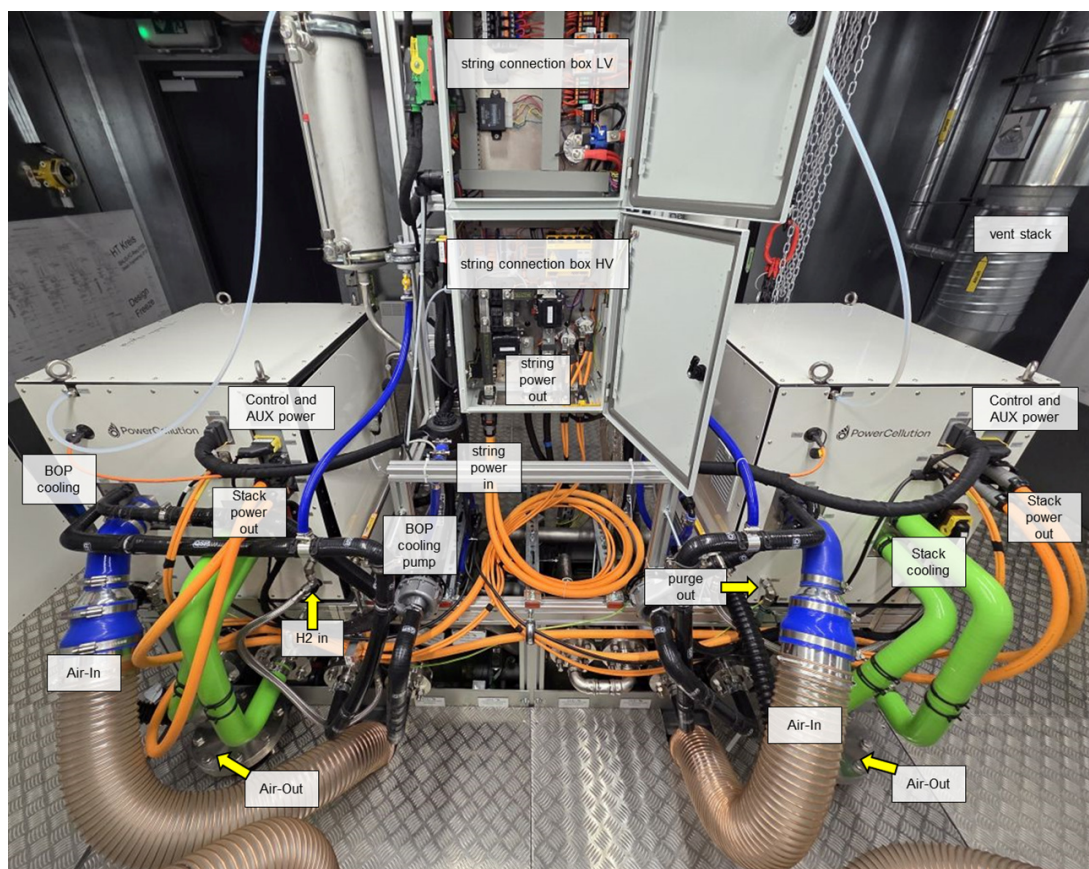


ABBILDUNG 3.3.: Anschlüsse eines PS-100-Moduls in String-Konfiguration mit PDU

3.1.2. Haustechnik — H_2 & N_2 , Kathodenluft, Kühlkreisläufe

H_2 - und N_2 -Versorgung

Die Versorgung der BALIS-Anlage mit gasförmigem Wasserstoff (GH_2) erfolgt über einen GH_2 -Trailer, der Wasserstoff der Reinheitsklasse 5.0 (Reinheit $\geq 99,999$ vol%) bereitstellt. Der Wasserstoff wird über ein System aus Druckminderern, Purge-Systemen, Sicherheitsventilen und einem Rohrleitungsnetz in die Anlage eingespeist [4]. Das Versorgungssystem ist so ausgelegt, dass es den Modulbetrieb in unterschiedlichen Lastzuständen unterstützt und alle Module parallel im zulässigen Anodendruckfenster versorgt [4].

Zusätzlich wird Stickstoff (N_2) über Druckflaschenbündel bereitgestellt. Der Stickstoff wird über Druckminderer, Sicherheitsventile und Rohrleitungen zum BZ-Testfeld geleitet. Ab diesem Punkt werden beide Gase in einer Leitung geführt; H_2 und N_2 teilen sich eine Leitung, die zum Anodeneinlass führt. Je nachdem, welches der beiden Betriebsventile geöffnet ist, wird entweder Wasserstoff oder Stickstoff in das System eingespeist.

Kathodenluftversorgung und -abführung

Die Kathodenluftversorgung der BALIS-Anlage ist aufgrund der integrierten Verdichter in den Modulen passiv ausgeführt. Es gibt keinen zentralen Gebläse- oder Kompressorstrang; Druckluft wird in ölbehafteter Form bereitgestellt und eignet sich nicht zum Versuchsbetrieb. Die Luftaufbereitung erfolgt mittels eines dreistufigen Filtersystems, welches auf dem Dach der Anlage installiert ist und neben Feuchtigkeit sowohl Partikel und Feinstaub als auch gasförmige Schadstoffe aus der Umgebungsluft filtert.

Die Kathodenseitige Luftversorgung erfolgt parallel zu allen Modulen über die zentrale Lufteinlassinfrastruktur der Anlage. Jedes PS-100-Modul ist mit einem eigenen einstufigen Kompressor und einer internen Befeuchtungseinheit ausgestattet [4]. Die Anoden- und Kathodenauslässe werden direkt unter den Modulen zusammengeführt und über eine gemeinsame Leitung abgeleitet. Dieser Bereich ist als Exschutzzzone ausgeführt. Es sind keine Messstellen für die Betriebsanalyse, wie beispielsweise zur Bestimmung des H_2 -Gehalts, der Temperatur oder der relativen Feuchtigkeit, vorhanden.

Kühlkreisläufe

Die Kühlkreisläufe der BALIS-Anlage sind so gestaltet, dass jeder Stack über Wärmetauscher an den Anlagen-Kühlwasserkreislauf angebunden ist. Dieser Kreislauf ist typischerweise auf eine Vorlauftemperatur von 35°C und eine Rücklauftemperatur von 45°C ausgelegt [4]. Dank der großen Kühlleistung der auf dem Dach installierten Radiatoren kann die Temperatur des Anlagenkreises flexibel innerhalb eines bestimmten Bereichs geregelt werden. Über lokale Wärmetauscher und Ventile kann die Eintrittstemperatur des Kühlmittels für jeden Stack individuell eingestellt werden, wobei im regulären Betrieb eine Temperatur von 65°C angestrebt wird.

Die Primärkühlung der Module erfolgt mit einem speziellen Brennstoffzellen-Kühlmittel, Glysantin FC G20. Die Hochtemperaturpumpen (HT-Pumpen) und Bypass-Ventile werden durch die jeweiligen Modulregler gesteuert [4, 7]. Die Primärkühlung eines Moduls ist in ABBILDUNG 3.4 dargestellt, einschließlich der Position der Temperaturfühler und der Ventilregelung auf der Hausseite, die die Kühlmitteltemperatur am Wärmetauscheraustritt sowie das Bypassventil steuert.

Zusätzlich zur Primärkühlung erfolgt die Sekundärkühlung der BoP-Komponenten in den Modulen über einen separaten Niedertemperatur-Kühlkreis (engl. Low Temperature, LT), der mit Antifogen betrieben wird.

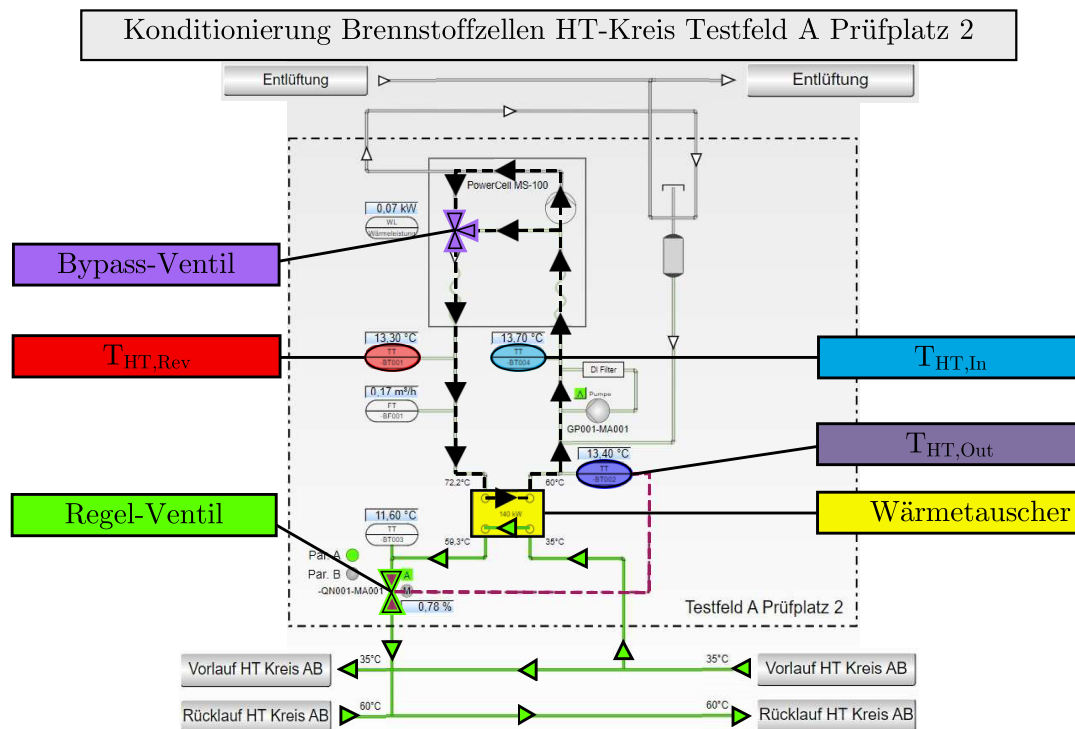


ABBILDUNG 3.4.: P&ID des HT-KK mit Wärmetauscher, Position der Temperaturfühler, Ventilregelung auf Hausseite für T-out und Bypass-Ventil

3.1.3. Leitwarte & Puma

Die Versuchsdurchführung und Datenerfassung in der BALIS-Anlage erfolgen über das Anlagenleitsystem AVL PUMA, das als zentrales Leitsystem für die Überwachung und den Versuchsbetrieb eingesetzt wird [7]. Dabei werden sowohl Infrastruktursensorik als auch interne Daten der Versuchsobjekte erfasst. Die Kommunikation im Gesamtsystem erfolgt über CAN-Bus für Regel- und Steuersignale sowie über Ethernet für Diagnose- und Servicezwecke [4, 7].

Die Leitwarte ist als eigenständiger Funktionsbereich der BALIS-Infrastruktur konzipiert und dient der Betriebsführung, Überwachung und Koordination der Versuche [6]. Die aufgezeichneten Messwerte umfassen sowohl Infrastrukturdaten als auch Moduldaten, die als Grundlage für jegliche Versuchsauswertung wie zum Beispiel die Erstellung von Kennlinien und Bilanzierungen dienen [7].

Im Rahmen der Versuche wird die Anlage im stromgeführten Betrieb (Current-Following-Ansatz) betrieben. Dabei gibt das Lastsystem den Sollstrom vor, während das Multi-Stack-Brennstoffzellensystem (MFCS) mit den integrierten Modulreglern diesem Signal folgt [6, 7].

3.2. Experimentelle Methoden

3.2.1. Methode zur Erfassung von Polarisationskurven

Zur Leistungsermittlung des Multi-Stack-Brennstoffzellensystems (MFCS) unter stationären Bedingungen werden Polarisationskurven gemessen. Das angewandte Messverfahren, das in **ABBILDUNG 3.5** dargestellt ist, basiert auf dem Protokoll des Joint Research Centre (JRC) der Europäischen Kommission [8]. Dieses Verfahren dient der Charakterisierung der Leistung von Brennstoffzellen bei wechselnden Stromlasten unter stationären Bedingungen.

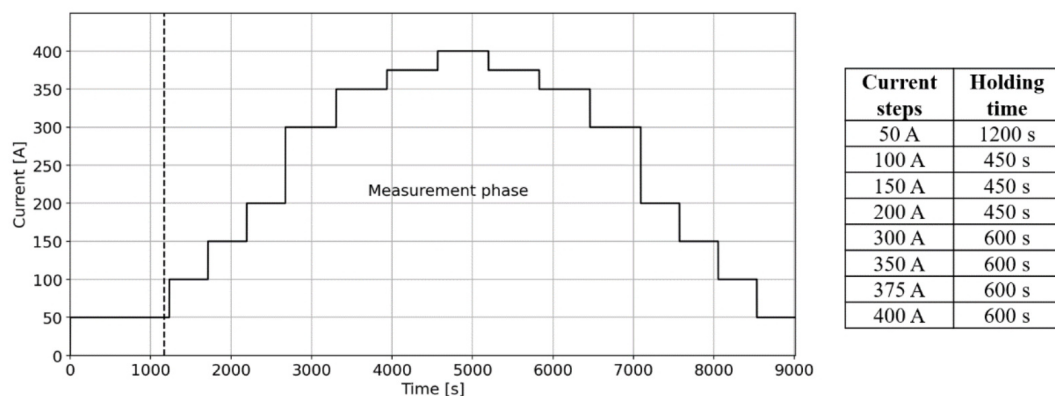


ABBILDUNG 3.5.: Stromstufen und Haltezeiten der Polarisationskurven von BALIS auf String-Niveau [7]

Anpassungen für die Anwendung an der BALIS-Testanlage wurden vorgenommen, um die betriebliche Verwendbarkeit zu erhöhen, im MFCS-Betrieb die entstehenden Wasserstoffkosten zu senken und die Vergleichbarkeit der verschiedenen Strings zu gewährleisten [7]. Dazu gehören verkürzte Haltezeiten pro Schritt und ein angepasster Strombetriebsbereich, um die in **ABSCHNITT 3.1.1** erwähnten Betriebsgrenzen des MFCS einzuhalten. Zur Bestimmung geeigneter Haltezeiten und Stationaritätskriterien wurde eine vorläufige Untersuchung des Spannungsverhaltens durchgeführt.

Basierend auf den Ergebnissen dieser Untersuchung wurden für den Strombereich von 50–200 A eine Haltezeit von 450 s und für den Strombereich von 300–400 A eine Haltezeit von 600 s festgelegt [7]. Das Stationärkriterium ist definiert als der Gradient der Regressionslinie über die letzten 120 s mit einer Varianz von weniger als $\Delta U_{\text{Stationär}} = \pm 30 \text{ mV}$ pro Einzelzelle [7]. Aufgrund von Schwankungen der Temperatur und des Massenstroms in den Hochtemperatur-Kühlkreisen wurde ein weiteres Stabilitätskriterium eingeführt, das die Varianz der Temperatur am Wärmetauscheraustritt auf 1,5 K begrenzt. Nach einem Zeitraum von 1200 s zu Beginn des Messvorgangs ist dieses Kriterium über alle getesteten Strings hinweg erfüllt [7].

Nach der Haltezeit jedes Schrittes wird die Stationärbedingung durch eine Spannungsmessung über die letzten 30 s der Stufe überprüft. Die arithmetischen Mittelwerte der Messwerte über diesen Zeitraum werden separat gespeichert und für Polarisationskurven sowie andere Auswertungen verwendet.

3.2.2. Parallelbetrieb des MFCS

Der Parallelbetrieb des Multi-Stack-Brennstoffzellensystems (MFCS) wurde umfassend untersucht, um die Leistungsfähigkeit und die Betriebscharakteristika unter verschiedenen Bedingungen zu analysieren. Zunächst erfolgte die Charakterisierung im Single-String-Betrieb, bei dem jeder String einzeln betrieben wurde. Ziel war es, vergleichbare stationäre Kennlinien als Referenz für den späteren Parallelbetrieb zu erhalten [6, 7].

Die Verschaltung der Module im „Full Parallel“-Modus ist in ABBILDUNG 3.2 dargestellt. Dabei werden zunächst je drei Strings pro PDU parallel geschaltet, und diese beiden PDUs werden wiederum parallel über die Switch-Matrix verbunden. Dies führt zu einer 2×6 -Verschaltung, bei der alle Strings auf ein gemeinsames Busspannungsniveau gezwungen werden [4]. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurde ausschließlich der „Full Parallel“-Modus genutzt.

Da keine DC/DC-Wandler vorhanden sind, ist eine aktive Spannungsanpassung zwischen den Strings nicht möglich. Infolgedessen hängt die Stromaufteilung stark von den jeweiligen Stringkennlinien und der galvanischen Verschaltung ab [6]. Ein Modul-Pairing wurde direkt vor Beginn dieser Arbeit durchgeführt und in der entsprechenden Quelle dokumentiert.

4. Performanceanalyse

Bei einer Bilanzierung werden im Allgemeinen zwei Werte einander gegenübergestellt und verglichen. Im Falle der Bilanzierung eines technischen Systems wird in der Regel eine Energiebilanz aufgestellt. So auch hier am Beispiel der MFCS-Testanlage BALIS. Es gilt, sowohl alle dem System zugeführten als auch alle vom System abgeführten Energieströme, also Leistungen, zu identifizieren, zu berechnen und schlussendlich einander gegenüberzustellen. Aufgrund der Energieerhaltung sollte die Summe aller abgeführten Energieströme der Summe aller zugeführten Energieströme entsprechen. Auf diese Weise lässt sich nicht nur das Verhalten eines Systems über verschiedene Betriebspunkte und die Vorgänge in einem solchen System analysieren und verstehen, sondern auch relevante Kenngrößen wie der Wirkungsgrad berechnen. Neben der reinen Berechnung von Leistungskennwerten des MFCS ist es ein weiteres Ziel dieser Arbeit, eine Fehleranalyse durchzuführen, um einerseits die Unsicherheiten der berechneten Werte zu quantifizieren und andererseits eine Bewertung der verfügbaren Möglichkeiten zur Messwerterfassung hinsichtlich verwendeter Sensoren, deren Anordnung sowie gänzlich fehlender Messwerte durchzuführen, welche für genauere Berechnungen vorteilhaft wären.

4.1. Bilanzierung des MFCS

Voraussetzung für eine erfolgreiche und vollständige Bilanzierung ist es, alle beteiligten Energieströme korrekt identifizieren zu können. Hierzu dient eine klare Definition von Systemgrenzen, welche den Übergang vom Inneren des betrachteten Systems zu seiner Umgebung markieren und es von dieser abgrenzen. Jeder Energiestrom über diese Grenze hinweg muss Teil der Bilanz sein und somit berechnet werden. Energieströme, welche sich ausschließlich im Inneren oder Äußeren des Systems bewegen, sollten nicht Teil der Bilanz sein.

Für die folgende Bilanzierung des 2s6p-MFCS BALIS anhand der Messdaten des aktuellen Anlagen-Leistungsrekords in voller 12-Modul-Konfiguration von 1,2 MW sind die Systemgrenzen und somit die zu berücksichtigenden Energieströme definiert, wie in ABBILDUNG 4.1 an einer der zwölf BZ dargestellt. Die Systemgrenzen verlaufen jeweils recht nah an den physischen Modulgrenzen, mit Ausnahme der zu- und abführenden elektrischen Kabel, und resultierend aus einer nötigen, im Folgenden genauer erläuterten, Annahme wegen mangelnder Verfügbarkeit von Sensormesswerten auch zu Teilen im Modulinneren. Jegliche Rohr-

leitungen und sonstige Elemente der Haustechnik tragen zwar ihren Teil zum Betrieb der Anlage bei, werden in der Bilanzierung jedoch nicht betrachtet. Diese Entscheidung wurde getroffen, da die Fülle an zusätzlichen Elementen für einen unverhältnismäßigen Anstieg der Komplexität und des Aufwands sorgen würde.

Die Abkapselung der Module durch die gesetzte Systemgrenzen führte zu einer vollmodularen Umsetzung der Berechnungen und Python-Implementierung. Lediglich die Sensorwerte für Strom und Spannung der Netzteile und der PDU differenzieren nicht zwischen Modulen und erfordern so eine Berechnung auf String-Basis. Die Verfügbarkeit aller Werte auf Modulebene ermöglicht die Analyse von Versuchsreihen mit nur einem Teil der zwölf Module sowie die Untersuchung von Leistungs- und Wirkungsgradunterschieden zwischen Strings oder Modulen während des MFCS-Betriebs. Zudem können Werte für das MFCS direkt aus den Modulen aufsummiert werden, ohne zusätzliche Annahmen oder Mittelwertbildungen.

Die abgebildeten und zu berechnenden Energieströme folgen aus der in ABSCHNITT 2.2.2 beschriebenen Systemarchitektur. Das elektrische Teilsystem (gelb) führt elektrische Energie zur Versorgung der BoP-Komponenten zu und die produzierte elektrische Energie der BZ ab. Die entstehenden Verluste in den Kabelleitungen zwischen BZ und Leistungsabnahme sind hier ebenfalls Teil der Bilanz. Über das Anodensystem (grün) erfolgt die Zufuhr der chemischen Energie in Form von H_2 sowie die Abfuhr des überschüssigen erwärmten H_2 . Das Kathodensystem (blau) führt einen Teil der entstehenden Wärme über Luft und Reaktionsprodukte ab. Der Großteil der thermischen Energie wird über das Kühlsystem (rot), bestehend aus HT- und LT-Kühlkreis und den modulinternen Ventilatoren, aus dem System abgeführt. Die unterschiedlichen Energieformen, welche ineinander übergehen und Teil derselben Bilanz sind, zeigen die Aufgabenverteilung zwischen den Teilsystemen einer BZ auf.

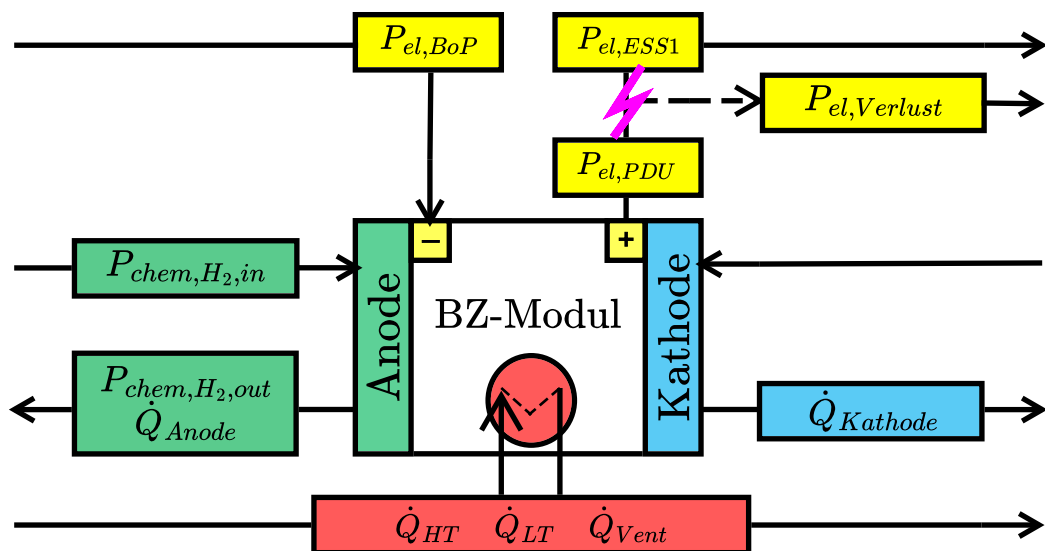


ABBILDUNG 4.1.: Definition der relevanten Systemgrenzen für die Bilanzierung

Die dargelegten Berechnungen und Formeln sind aus [1] entnommen, außer es wird explizit eine andere Quelle genannt. Im Verlauf der Berechnungen getroffene Annahmen werden in den entsprechenden Abschnitten erläutert.

Größen, welche auf Modulebene berechnet werden beziehungsweise vorliegen, werden durch den Index (x)¹ gekennzeichnet, wohingegen der Index (X)² angibt, dass es sich um einen Wert auf Stringebene handelt. Werte für das gesamte MFCS auf Systemebene werden nicht explizit mit einem Index gekennzeichnet.

Stoffeigenschaften

Für alle Berechnungen wird die Temperaturabhängigkeit der Stoffeigenschaften der beteiligten Fluide berücksichtigt. Sie werden mittels Polynom-Fits berechnet, die an Tabellenwerte angepasst wurden. Für Luft wird teilweise auch die thermophysikalische Datenbank CoolProp (Version $\geq 6.6.0$) genutzt, welche die Verwendung von Stoffeigenschaften in Abhängigkeit von Temperatur und Druck ermöglicht. Die folgenden Stoffwerte werden verwendet:

- Glysantin (50 Vol.-%): $\rho_{Glysantin}(T)$, $c_{p,Glysantin}(T)$
- Antifogen N (34 Vol.-%): $\rho_{Antifogen}(T)$, $c_{p,Antifogen}(T)$
- Wasser (flüssig): $c_{p,H_2O(f)}(T)$
- Wasserdampf: $c_{p,H_2O(g)}(T)$, $\Delta h_{vap,H_2O}(T)$, $p_{sat,H_2O}(T)$
- Wasserstoff: $c_{p,H_2}(T)$, $HHV_{H_2}(T)$
- Sauerstoff: $c_{p,O_2}(T)$
- Stickstoff: $c_{p,N_2}(T)$
- Luft: $\rho_{Luft}(T, p)$ über CoolProp

Die genutzten Polynome der Stoffeigenschaften sind im ABSCHNITT A.1 aufgeführt.

Temperaturdefinition

Die begrenzte Verfügbarkeit von Temperaturmesswerten an den Modul- bzw. Stackein- und -auslässen führte zu folgenden Annahmen und Temperaturdefinitionen:

Die der Anode und Kathode zugeführten Massenströme haben beim Eintritt in das System bzw. den Stack die gleiche Temperatur $T_{ein,(x)}$. Diese entspricht der gemessenen Temperatur des HT-Kühlmittels am Stackeinlass $T_{HT,Stack,in,(x)}$, da dies der dem Stack am nächsten gelegene direkt gemessene Temperaturwert ist. Es wird angenommen, dass die zugeführten Massenströme die gleiche Temperatur wie das HT-Kühlmittel am Stackeinlass haben, da sie sich in unmittelbarer Nähe zum Stack befinden und somit eine gute thermische Ankopp-

¹(x) $\in \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12\}$

²(X) $\in \{1, 3, 5, 7, 9, 11\}$

lung an das Kühlmittel besteht. Das Gleiche gilt für die Temperatur der Reaktionsgase am Stackauslass $T_{aus,(x)}$. Die dem Stack- bzw. Modulauslass am nächsten gelegene Temperaturmessung ist die Rücklauftemperatur des HT-Kühlmittels $T_{HT,Rev,(x)}$. Der Temperaturverlauf im Stackinneren wird als linear angesehen, und es gilt die Annahme, dass HOR und ORR bei der mittleren Stacktemperatur $T_{mittel,(x)}$ ablaufen.

Es gelten also die folgenden Temperaturdefinitionen:

$$T_{ein,(x)} = T_{HT,Stack,in,(x)} \quad (4.1)$$

$$T_{aus,(x)} = T_{HT,Rev,(x)} \quad (4.2)$$

$$T_{mittel,(x)} = \frac{T_{ein,(x)} + T_{aus,(x)}}{2} \quad (4.3)$$

Massenströme und Stöchiometrie der Reaktionsgase

Die gesamte zugeführte Wasserstoffmenge wird an einer Stelle im Testfeld über einen Coriolis-Sensor gemessen. Für die Modulweise Berechnung ist eine Aufteilung nötig. Über das faradaysche Gesetz, welches einen Zusammenhang zwischen elektrischem Strom und bei der Reaktion gewandelten Stoffmengen herstellt, kann die theoretische Menge des verbrauchten H_2 und O_2 sowie die produzierte Menge an H_2O über die Anzahl der Zellen pro Stack $n_{zellen} = 455$, die Stromstärke $I_{PDU,(X)}$ sowie die molare Masse M und Faraday-Konstante F berechnet werden:

$$\dot{m}_{H_2,verb,(x)} = n_{zellen} \frac{I_{PDU,(X)}}{2F} M_{H_2} \quad (4.4)$$

$$\dot{m}_{O_2,verb,(x)} = n_{zellen} \frac{I_{PDU,(X)}}{4F} M_{O_2} \quad (4.5)$$

$$\dot{m}_{H_2O,prod,(x)} = n_{zellen} \frac{I_{PDU,(X)}}{2F} M_{H_2O} \quad (4.6)$$

Der Massenstrom des ungenutzten Wasserstoffs $\dot{m}_{H_2,purge}$ ergibt sich aus der Differenz des gemessenen zugeführten Massenstroms $\dot{m}_{H_2,Cori}$ und dem aufsummierten theoretischen Verbrauch:

$$\dot{m}_{H_2,purge} = \dot{m}_{H_2,Cori} - \sum_{(x)} \dot{m}_{H_2,verb,(x)} \quad (4.7)$$

Für die ungenutzte Wasserstoffmenge wird angenommen, dass sich diese gleichmäßig auf alle 12 Module aufteilt. Der pro Modul zugeführte Wasserstoff Massenstrom ergibt sich somit zu:

$$\dot{m}_{H_2,Anode,(x)} = \dot{m}_{H_2,verb,(x)} + \frac{1}{12} \dot{m}_{H_2,purge} \quad (4.8)$$

Für die Berechnung der Wärmeleistungen, welche an Anode und Kathode abgeführt werden, ist eine detailliertere Aufteilung und Unterscheidung der vorhandenen Massenströme nötig. Diese umfassen neben den Reaktionsgasen und dem Produktwasser auch die in der Zuluft

enthaltene Feuchtigkeit.

Die im Folgenden hergeleiteten und in späteren Berechnungen genutzten Teilmassenströme sind in ABBILDUNG 4.2 visualisiert. Der Querschnitt durch Anode und Kathode zeigt neben der Massenstromaufteilung auf der x-Achse auch die Temperaturen, welche von den jeweiligen Teilmassenströmen durchlaufen werden.

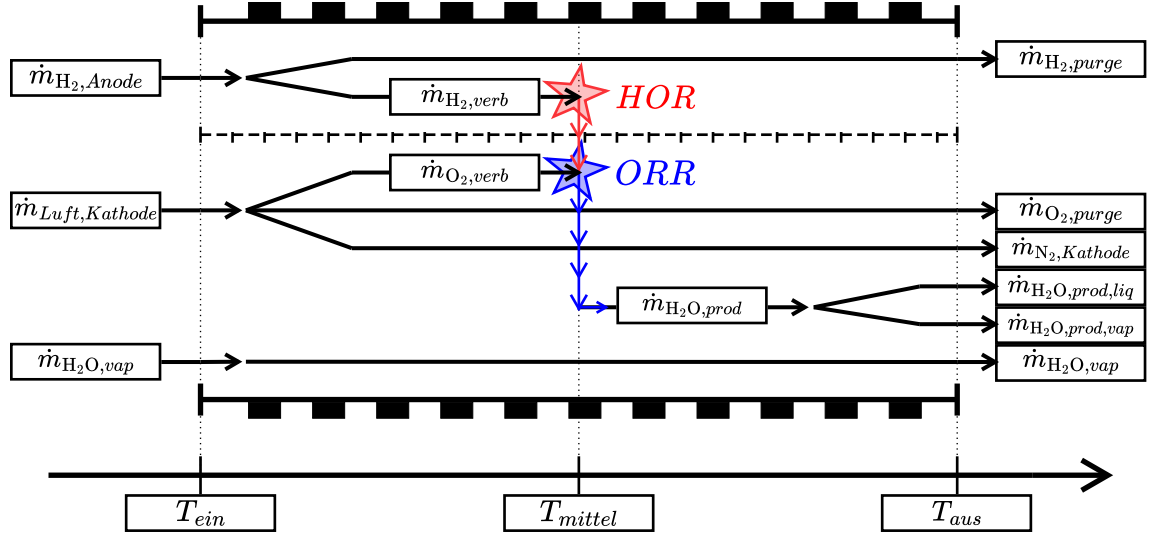


ABBILDUNG 4.2.: Teilmassenströme der Anode und Kathode aufgetragen über die angenommenen Temperaturen

Der anodenseitig zugeführte H_2 -Massenstrom $\dot{m}_{\text{H}_2, \text{Anode}, (x)}$ teilt sich in den zuvor über GLEICHUNG (4.4) berechneten verbrauchten H_2 -Teilstrom $\dot{m}_{\text{H}_2, \text{verb}, (x)}$ und den ungenutzten H_2 -Teilstrom $\dot{m}_{\text{H}_2, \text{purge}, (x)}$. Das stöchiometrische Verhältnis ergibt sich demnach wie folgt:

$$\lambda_{\text{H}_2, (x)} = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2, \text{Anode}, (x)}}{\dot{m}_{\text{H}_2, \text{verb}, (x)}} = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2, \text{verb}, (x)} + \frac{1}{12} \dot{m}_{\text{H}_2, \text{purge}}}{\dot{m}_{\text{H}_2, \text{verb}, (x)}} \quad (4.9)$$

Der am Moduleinlass erfasste kathodenseitige Luftmassenstrom wird über den Sauerstoffmassenanteil $x_{\text{O}_2, \text{Luft}}$ von 23, 135 % in seine reaktionsrelevanten $\dot{m}_{\text{O}_2, \text{Kath}, (x)}$ und reaktionsirrelevanten $\dot{m}_{\text{N}_2, \text{Kath}, (x)}$ Bestandteile aufgeteilt. Die O_2 -befreite Luft wird im Folgenden als reiner N_2 angenommen.

$$\dot{m}_{\text{O}_2, \text{Kath}, (x)} = \dot{m}_{\text{Luft}, \text{Kath}, (x)} \cdot x_{\text{O}_2, \text{Luft}} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned} \dot{m}_{\text{Luft}, \text{Kath}, (x)} &= \dot{m}_{\text{O}_2, \text{Kath}, (x)} + \dot{m}_{\text{N}_2, \text{Kath}, (x)} \\ &= \dot{m}_{\text{Luft}, \text{Kath}, (x)} \cdot x_{\text{O}_2, \text{Luft}} + \dot{m}_{\text{N}_2, \text{Kath}, (x)} \end{aligned} \quad (4.11)$$

$$\dot{m}_{\text{Luft}, \text{Kath}, (x)} (1 - x_{\text{O}_2, \text{Luft}}) = \dot{m}_{\text{N}_2, \text{Kath}, (x)}$$

Mit dem nach GLEICHUNG (4.5) berechneten Massenstrom $\dot{m}_{\text{O}_2, \text{verb}, (x)}$ ergeben sich das stöchiometrische Verhältnis von O_2 und der Massenstrom des ungenutzten O_2 zu:

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{O}_2,(x)} &= \frac{\dot{m}_{\text{O}_2,\text{Kath},(x)}}{\dot{m}_{\text{O}_2,\text{verb},(x)}} \\ &= \frac{\dot{m}_{\text{O}_2,\text{verb},(x)} + \dot{m}_{\text{O}_2,\text{purge},(x)}}{\dot{m}_{\text{O}_2,\text{verb},(x)}}\end{aligned}\quad (4.12)$$

$$\begin{aligned}\dot{m}_{\text{O}_2,\text{verb},(x)}\lambda_{\text{O}_2,(x)} &= \dot{m}_{\text{O}_2,\text{verb},(x)} + \dot{m}_{\text{O}_2,\text{purge},(x)} \\ \dot{m}_{\text{O}_2,\text{verb},(x)}(\lambda_{\text{O}_2,(x)} - 1) &= \dot{m}_{\text{O}_2,\text{purge},(x)}\end{aligned}\quad (4.13)$$

Der Sättigungsdampfdruck von Wasser kann nach [1] für Temperaturen zwischen 0 C und 100 C berechnet werden, wobei $\vartheta = T + 273,15$ die absolute Temperatur in Kelvin ist:

$$\begin{aligned}p_{\text{sat},\text{H}_2\text{O}}(T) [\text{Pa}] &= \exp\left(\frac{a}{\vartheta} + b + c \vartheta + d \vartheta^2 + e \vartheta^3 + f \ln \vartheta\right) \\ a &= -5800,2206 \\ b &= 1,3914993 \\ c &= -0,048640239 \\ d &= 0,41764768 \times 10^{-4} \\ e &= -0,14452093 \times 10^{-7} \\ f &= 6,5459673\end{aligned}\quad (4.14)$$

Der Wasserdampfmassenstrom eines feuchten Luftstroms berechnet sich über die ideale Gasgleichung und dem Volumenstrom der Luft, welcher sich aus dem gemessenen Luftmassenstrom und berechneter Luftdichte ergibt:

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{vap}} = \frac{\varphi \cdot p_{\text{sat},\text{H}_2\text{O}}(T) \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{R \cdot \vartheta} \cdot \frac{\dot{m}_{\text{Luft}}}{\rho_{\text{Luft}}(T, p)}\quad (4.15)$$

Hierbei ist φ die relative Feuchte, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ die molare Masse des Wassers, R die universelle Gaskonstante und $\rho_{\text{Luft}}(T, p)$ die temperatur- und druckabhängige Luftdichte.

Der Massenstrom des gasförmigen Wassers in der Kathodenzuluft bei relativer Feuchte $\varphi_{\text{Kath},in}$ (Annahme: $\varphi_{\text{Kath},in} = 50\%$) ergibt sich über die absolute Feuchte GLEICHUNG (4.15) und den Sättigungsdampfdruck GLEICHUNG (4.14) bei der Stackeinlasstemperatur $T_{\text{Luft},\text{stack},in,(x)}$ zu:

$$\begin{aligned}\dot{m}_{\text{H}_2\text{O},(g),in,(x)} &= \frac{\varphi_{\text{Kath},in} \cdot p_{\text{sat},\text{H}_2\text{O}}(T_{\text{Luft},\text{stack},in,(x)}) \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{R \cdot \vartheta_{\text{Luft},\text{stack},in,(x)}} \\ &\cdot \frac{\dot{m}_{\text{Luft},\text{Kath},(x)}}{\rho_{\text{Luft}}(T_{\text{Luft},\text{stack},in,(x)}, p_{\text{Kath},\text{stack},in,(x)})}\end{aligned}\quad (4.16)$$

Der maximal mögliche Massenstrom von Wasserdampf in der Kathodenabluft wird für den Fall vollständiger Sättigung ($\varphi = 100\%$) bei der Austrittstemperatur $T_{\text{HT},\text{Rev},(x)}$ be-

rechnet. Als verfügbarer Trägergasmassenstrom steht nach dem O₂-Verbrauch nur noch $\dot{m}_{Luft,Kath,(x)} - \dot{m}_{O_2,verb,(x)}$ zur Verfügung:

$$\dot{m}_{H_2O,sat,aus,(x)} = \frac{p_{sat,H_2O}(T_{HT,Rev,(x)}) \cdot M_{H_2O}}{R \cdot \vartheta_{HT,Rev,(x)}} \cdot \frac{\dot{m}_{Luft,Kath,(x)} - \dot{m}_{O_2,verb,(x)}}{\rho_{Luft}(T_{HT,Rev,(x)}, p_{amb})} \quad (4.17)$$

Damit ergeben sich der maximale gasförmige und der minimale flüssige Anteil des Produktwassers zu:

$$\dot{m}_{H_2O,prod,(g),max,(x)} = \dot{m}_{H_2O,sat,aus,(x)} - \dot{m}_{H_2O,(g),in,(x)} \quad (4.18)$$

$$\dot{m}_{H_2O,prod,(f),min,(x)} = \dot{m}_{H_2O,prod,(x)} - \dot{m}_{H_2O,prod,(g),max,(x)} \quad (4.19)$$

Enthalpie — Sensible und latente Wärme

Die Enthalpie der Massenströme über die Systemgrenze wird differenziert nach Gasart berechnet. So gilt für trockene Gase und Gasgemische ohne Phasenübergang:

$$H(T) = \dot{m} c_p(T) T \quad (4.20)$$

Für brennbare Gase (hier: H₂) wird der chemische Enthalpieanteil über den temperaturabhängigen oberen Heizwert (HHV, engl. higher heating value) $HHV_{H_2}(T)$ berücksichtigt:

$$H_{H_2}(T) = \dot{m}_{H_2} (c_{p,H_2}(T) T + HHV_{H_2}(T)) \quad (4.21)$$

$HHV_{H_2}(T)$ berechnet sich nach [1] aus dem Referenzwert bei 25 °C und den temperaturabhängigen spezifischen Wärmekapazitäten der Reaktanden und Produkte (H₂, O₂, H₂O):

$$HHV_{H_2}(T) = HHV_{H_2}^{25} - \left(c_{p,H_2}(T) + \frac{1}{2} \frac{M_{O_2}}{M_{H_2}} c_{p,O_2}(T) - \frac{M_{H_2O}}{M_{H_2}} c_{p,H_2O(l)}(T) \right) \cdot (25 - T) \quad (4.22)$$

Bei Wasserdampf muss zusätzlich die Verdampfungsenthalpie $\Delta h_{vap,H_2O}(T)$ berücksichtigt werden. Das Zuführen dieser Wärmemenge ist nötig für das Verdampfen von Wasser und führt zu einem Anstieg der latenten Wärme, da es keinen spürbaren Temperaturunterschied bewirkt ($\Delta T = 0$).

$$H_{H_2O(g)} = \dot{m}_{H_2O(g)} (c_{p,H_2O(g)}(T) T + \Delta h_{vap,H_2O}(T)) \quad (4.23)$$

Die spezifische Verdampfungsenthalpie von Wasser in [J/kg] kann im Temperaturbereich von 0–200 °C mit folgender empirischer Formel berechnet werden.

$$\Delta h_{vap,H_2O}(T) = \left(50,09 - 0,9298 \left(\frac{T + 273,15}{1000} \right) - 65,19 \left(\frac{T + 273,15}{1000} \right)^2 \right) \frac{10^6}{M_{H_2O}} \quad (4.24)$$

Der sensible (spürbare, $\Delta T \neq 0$) Wärmestrom (temperaturabhängige Enthalpie ohne Phasenübergang) ergibt sich aus der Integration der Enthalpie über die Temperaturdifferenz. Verwendet man einen konstanten Wert für die spezifische Wärmekapazität so berechnet sich die Wärmeleistung über das Produkt aus Massenstrom, Wärmekapazität und Temperaturdifferenz. Verwendet man temperaturabhängige Stoffwerte, so ist die Integration nötig:

$$\dot{Q}_{sens} = \dot{m}c_p\Delta T = \dot{V}\rho c_p(T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \dot{m}c_p(T) dT \quad (4.25)$$

Die zusätzliche Druckabhängigkeit der Stoffwerte wird bei der Berechnung der sensiblen Wärmemengen vernachlässigt, da im System auftretenden Druckunterschiede relativ gering sind.

Eingehende Energieströme

P_{chem,H_2} — Chemische Leistung des zugeführten Wasserstoffs

Die chemische Eingangsleistung pro Modul ergibt sich aus dem anodenseitigen H_2 -Massenstrom und dem temperaturabhängigen oberen Heizwert bei der Stackeinlasstemperatur $T_{HT,Stack,in,(x)}$:

$$P_{chem,H_2,in,(x)} = \dot{m}_{H_2,Anode,(x)} \cdot HHV_{H_2}(T_{HT,Stack,in,(x)}) \quad (4.26)$$

Die gesamte chemische Eingangsleistung des Systems ergibt sich durch Aufsummieren über alle zwölf Module:

$$P_{chem,H_2,in} = \sum_{(x)} P_{chem,H_2,in,(x)} \quad (4.27)$$

Für die reine MFCS-Auswertung in dieser Arbeit wird derselbe Gesamtwert zusätzlich über den direkten Weg berechnet, ohne eine vorherige Aufteilung der Massenströme. Dafür ist die Mittelwertbildung der Stackeinlasstemperaturen nötig; durch die Verkürzung des Rechenwegs wird jedoch die Anzahl der beteiligten Sensorwerte reduziert, wodurch der berechnete Größtfehler verringert wird:

$$P_{chem,H_2,in}^{MFCS,*} = \dot{m}_{H_2,Cori} \cdot HHV_{H_2}(\bar{T}_{HT,Stack,in}), \quad \bar{T}_{HT,Stack,in} = \frac{1}{12} \sum_{(x)} T_{HT,Stack,in,(x)} \quad (4.28)$$

$P_{el,BoP}$ — Elektrische Leistung für BoP-Komponenten

Die elektrische Leistung der Balance-of-Plant- (BoP-) Komponenten berechnet sich stringweise aus den gemessenen Strom- und Spannungswerten der Hoch- und Niederspannungs-

BoP-Netzteile.

$$\begin{aligned} P_{el,BoP} &= P_{el,BoP,HV} + P_{el,BoP,LV} \\ &= \sum_{(X)} U_{HV,BoP,(X)} \cdot I_{HV,BoP,(X)} + \sum_{(X)} U_{LV,BoP,(X)} \cdot I_{LV,BoP,(X)} \end{aligned} \quad (4.29)$$

Ausgehende Energieströme

$P_{el,ESS1}$ — Elektrische Leistung der Brennstoffzellen

Die produzierte elektrische Leistung der einzelnen Strings kann über die Messwerte der sechs PowerCell-PDUs im Testfeld berechnet werden:

$$P_{el,PDU} = \sum_{(X)} P_{el,PDU,(X)} = \sum_{(X)} U_{PDU,(X)} \cdot I_{PDU,(X)} \quad (4.30)$$

Die am Energy Storage System (ESS) gemessenen Strom- und Spannungswerte ermöglichen ausschließlich die Berechnung der elektrischen Leistung auf Systemebene.

$$P_{el,ESS1} = U_{ESS1} \cdot I_{ESS1} \quad (4.31)$$

Die Verluste elektrischer Leistung aufgrund der Kabel zwischen PDU und ESS1 ergeben sich aus der Differenz der beiden elektrischen Leistungen:

$$P_{el,verl,kabel} = P_{el,PDU} - P_{el,ESS1} \quad (4.32)$$

$P_{chem,H_2,purge}$ — Chemische Energie des ungenutzten Wasserstoffs

Die chemische Ausgangsleistung des ungenutzten H_2 pro Modul berechnet sich unter Verwendung des oberen Heizwerts bei der jeweiligen Modulaustrittstemperatur $T_{HT,Rev,(x)}$:

$$P_{chem,H_2,out,(x)} = \frac{1}{12} \dot{m}_{H_2,purge} \cdot HHV_{H_2}(T_{HT,Rev,(x)}) \quad (4.33)$$

$$P_{chem,H_2,out} = \sum_{(x)} P_{chem,H_2,out,(x)} \quad (4.34)$$

Hier wird für die MFCS-Auswertung die Variante mit gekürztem Rechenweg genutzt:

$$P_{chem,H_2,out}^{MFCS,*} = \dot{m}_{H_2,purge} \cdot HHV_{H_2}(\bar{T}_{HT,Rev}), \quad \bar{T}_{HT,Rev} = \frac{1}{12} \sum_{(x)} T_{HT,Rev,(x)} \quad (4.35)$$

$\dot{Q}_{HT}, \dot{Q}_{LT}$ — von Kühlkreisen abgetragene Wärmeleistung

Für die Berechnung der abgeführten Wärmeleistung über den mit Glysantin gefüllten HT-Kühlkreis und den mit Antifogen gefüllten LT-Kühlkreis werden die in ABSCHNITT 3.1.2 beschriebenen und dargestellten Temperatursensoren im Vor- und Nachlauf verwendet. $T_{HT,Out}$ befindet sich am Ausgang des hauseitigen Wärmetauschers bzw. am Eingang des Moduls, $T_{HT,Rev}$ am Ausgang des Moduls. Der gemessene Volumenstrom (HT im Nachlauf, LT im Vorlauf) wird über die temperaturabhängige Dichte des jeweiligen Kühlmittels in einen Massenstrom umgerechnet:

$$\dot{Q}_{HT} = \sum_{(x)} \int_{T_{HT,Out,(x)}}^{T_{HT,Rev,(x)}} \dot{V}_{HT,(x)} \rho_{Glysantin}(T_{HT,Rev,(x)}) c_{p,Glysantin}(T) dT \quad (4.36)$$

$$\dot{Q}_{LT} = \sum_{(x)} \int_{T_{LT,Out,(x)}}^{T_{LT,Rev,(x)}} \dot{V}_{LT,(x)} \rho_{Antifogen}(T_{LT,Out,(x)}) c_{p,Antifogen}(T) dT \quad (4.37)$$

$\dot{Q}_{Vent}$ — Wärmeabgabe durch Lüftung

Für die abgeführte Wärmeleistung über integrierte Lüfter wird ein pauschaler Maximalwert von 2000 W pro Modul aus dem Datenblatt verwendet. Die abgeführte Wärmeleistung aller Module berechnet sich zu:

$$\dot{Q}_{Vent} = n_{Module} \cdot \dot{Q}_{Vent,Modul} = 12 \cdot 2000 \text{ W} \quad (4.38)$$

$\dot{Q}_{Anode}, \dot{Q}_{Kathode}$ — über Anode und Kathode abgeführte Wärmeleistung

Der über die Anode abgeführte Wärmestrom setzt sich aus der Wärmeleistung des ungenutzten Wasserstoffs und der des verbrauchten Wasserstoffs zusammen; letzterer nimmt Wärme auf, bevor er bei $T_{mittel,(x)}$ reagiert. Beide Teilströme werden nach GLEICHUNG (4.25) berechnet; TABELLE 4.1 fasst die jeweils eingesetzten Größen zusammen.

Teilstrom	$\dot{m}_p$	T_1	T_2	$c_p(T)$
Ungenutzter H ₂	$\frac{1}{12} \dot{m}_{H_2,purge}$	$T_{ein,(x)}$	$T_{aus,(x)}$	$c_{p,H_2}(T)$
Verbrauchter H ₂	$\dot{m}_{H_2,verb,(x)}$	$T_{ein,(x)}$	$T_{mittel,(x)}$	$c_{p,H_2}(T)$

TABELLE 4.1.: Parameter der sensiblen Wärmeströme an der Anode gemäß GLEICHUNG (4.25)

Die gesamte über die Anode abgeführte Wärmeleistung berechnet sich für Modul (x) zu:

$$\dot{Q}_{Anode,(x)} = \dot{Q}_{Anode,H_2,purge,(x)} + \dot{Q}_{Anode,H_2,verb,(x)} \quad (4.39)$$

Kathode

Der über die Kathode abgeführte Wärmestrom ergibt sich aus der Summe der zuvor in ABSCHNITT 4.1 hergeleiteten Teilmassenströme mit der Annahme, dass die abgeführte Luft zu 100% gesättigt ist, also die maximale Menge an Produktwasser verdampft. Die Massenstromsbilanz an der Kathode lautet:

$$\underbrace{\dot{m}_{luft,Kath,(x)} + \dot{m}_{H_2O,(g),in,(x)}}_{\text{Einlass}} = \underbrace{\dot{m}_{N_2,Kath,(x)} + \dot{m}_{O_2,purge,(x)}}_{\text{Auslass: O}_2 \text{ abgereicherte Luft}} + \underbrace{\dot{m}_{H_2O,(g),ein,(x)} + \dot{m}_{H_2O,prod,(f),(x)} + \dot{m}_{H_2O,prod,(g),(x)}}_{\text{Auslass: Wasser in flüssiger und gasförmiger Phase}} \quad (4.40)$$

Die sensiblen Wärmeströme der Teilmassenströme an der Kathode werden nach GLEICHUNG (4.25) berechnet; die verwendeten Parameter sind in TABELLE 4.2 aufgeführt.

Teilstrom	$\dot{m}_p$	T_1	T_2	$c_p(T)$
N ₂	$\dot{m}_{N_2,Kath,(x)}$	$T_{ein,(x)}$	$T_{aus,(x)}$	$c_{p,N_2}(T)$
Ungenutzter O ₂	$\dot{m}_{O_2,purge,(x)}$	$T_{ein,(x)}$	$T_{aus,(x)}$	$c_{p,O_2}(T)$
Verbrauchter O ₂	$\dot{m}_{O_2,verb,(x)}$	$T_{ein,(x)}$	$T_{mittel,(x)}$	$c_{p,O_2}(T)$
H ₂ O-Zugeführt (gasf.)	$\dot{m}_{H_2O,(g),in,(x)}$	$T_{ein,(x)}$	$T_{aus,(x)}$	$c_{p,H_2O(g)}(T)$
H ₂ O-Produkt (flüssig)	$\dot{m}_{H_2O,prod,(f),min,(x)}$	$T_{mittel,(x)}$	$T_{aus,(x)}$	$c_{p,H_2O(f)}(T)$
H ₂ O-Produkt (gasf.)	$\dot{m}_{H_2O,prod,(g),max,(x)}$	$T_{mittel,(x)}$	$T_{aus,(x)}$	$c_{p,H_2O(g)}(T)$

TABELLE 4.2.: Parameter der sensiblen Wärmeströme an der Kathode gemäß GLEICHUNG (4.25)

Für den gasförmigen Produktwasseranteil muss zusätzlich die latente Verdampfungswärme berücksichtigt werden, die bei $T_{mittel,(x)}$ aufgebracht werden muss:

$$\dot{Q}_{Kath,H_2O,verd,(x)} = \dot{m}_{H_2O,prod,(g),max,(x)} \cdot \Delta h_{vap,H_2O}(T_{mittel,(x)}) \quad (4.41)$$

Die gesamte über die Kathode abgeführte Wärmeleistung entspricht der Summe der Wärmeleistungen aller Teilströme und der Verdampfungswärme des Produktwassers:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{Kathode,(x)} = & \dot{Q}_{Kath,N_2,(x)} + \dot{Q}_{Kath,O_2,purge,(x)} + \dot{Q}_{Kath,O_2,verb,(x)} + \dot{Q}_{Kath,H_2O,(g),in,(x)} \\ & + \dot{Q}_{Kath,H_2O,prod,(f),(x)} + \dot{Q}_{Kath,H_2O,prod,(g),(x)} + \dot{Q}_{Kath,H_2O,verd,(x)} \end{aligned} \quad (4.42)$$

Bilanzgleichung

Die Bilanzgleichung setzt sich somit aus den zu berechnenden eingehenden und ausgehenden Energieströmen wie folgt zusammen:

$$\begin{aligned}
 \underbrace{P_{chem,H_2,in} + P_{el,BoP}}_{\text{eingehend el./chem.}} = & \underbrace{P_{el,ESS1} + P_{el,verl,Kabel} + P_{chem,H_2,out}}_{\text{ausgehend el./chem.}} \\
 & + \underbrace{\dot{Q}_{HT} + \dot{Q}_{LT} + \dot{Q}_{Vent} + \dot{Q}_{Anode} + \dot{Q}_{Kathode}}_{\text{abgeführte Wärme}}
 \end{aligned} \quad (4.43)$$

Im Verlauf des Versuchs, welcher zum Anlagenrekord führte, wurden bei insgesamt sechs Betriebspunkten statische Messungen durchgeführt. Die aufgezeichneten Betriebsparameter und Sensormesswerte liegen infolge einer statischen Messung als Mittelwert über die 30 s Messzeit vor. Die Berechnung aller Energieströme erfolgt auf Basis dieser Mittelwerte entsprechend sechsmal bei den sechs Betriebspunkten. Die Energiebilanz wird demnach über den Stromstärkebereich von 600 A bis 2250 A berechnet, welcher bei einer 2s6p-Konfiguration und einer aktiven Zellfläche von 300 cm² einem Stromdichtebereich von 0,33–1,25 A/cm² entspricht.

Die berechneten Werte sind im Ergebnisabschnitt TABELLE 4.4 zu entnehmen.

4.2. Effizienz / Wirkungsgrad

Der Brutto-Wirkungsgrad des MFCS ist definiert durch das Verhältnis der ausgehenden nutzbaren elektrischen Leistung und der zugeführten chemischen Leistung:

$$\eta_{brutto,ESS1} = \frac{P_{el,ESS1}}{P_{chem,H_2,in}} \quad (4.44)$$

Der Netto-Wirkungsgrad berücksichtigt zusätzlich die von den HV- und LV-Netzteilen zugeführte elektrische Leistung für die BoP-Komponenten:

$$\eta_{netto,ESS1} = \frac{P_{el,ESS1}}{P_{chem,H_2,in} + P_{el,BoP}} \quad (4.45)$$

4.3. Größtfehlerabschätzung

Die Größtfehlerabschätzung ergibt sich aus der Addition der gewichteten Größtfehler Δx_i der einzelnen Messgrößen. Der Gewichtungsfaktor ist dabei die partielle Ableitung nach der jeweiligen Messgröße:

$$\Delta y = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_i} \right| \Delta x_i \quad (4.46)$$

Bei den Messwerten, welche für die Performanceanalyse und Bilanzierung verwendet werden, handelt es sich um Einzelmessungen. Daher sind die Größtfehler der einzelnen Messgrößen keine statistischen Unsicherheiten, sondern gleich der vom Hersteller angegebenen Genauigkeiten der Sensoren. Diese sind in TABELLE 4.3 aufgeführt.

Größe	Einheit	Größtfehler	Quelle
$\dot{m}_{\text{H}_2, \text{Cori}}$	[g/s]	$\pm 0,35 \%$	
$I_{\text{PDU},(X)}$	[A]	$\pm 0,4 \%$	
$U_{\text{PDU},(X)}$	[V]	$\pm 0,5 \%$	
I_{ESS1}	[A]	$\pm 2,5 \text{ A}$	(0,1 % FS bei max 2500 A)
U_{ESS1}	[V]	$\pm 1,2 \text{ V}$	(0,1 % FS bei max 1200 V)
$I_{\text{HV,BoP},(X)}$	[A]	$\pm 0,3 \text{ A}$	(0,3 % von max 100 A)
$U_{\text{HV,BoP},(X)}$	[V]	$\pm 0,5 \text{ V}$	(0,1 % von max 500 V)
$I_{\text{LV,BoP},(X)}$	[A]	$\pm 0,84 \text{ A}$	(0,3 % von max 280 A)
$U_{\text{LV,BoP},(X)}$	[V]	$\pm 0,05 \text{ V}$	(0,1 % von max 50 V)
$V_{\text{HT},(x)}$	[m ³ /h]	$\pm 1 \%$	
$T_{\text{HT},\text{Out},(x)}$	[C]	$\pm 0,15 \%$	
$T_{\text{HT},\text{Rev},(x)}$	[C]	$\pm 0,15 \%$	
$T_{\text{HT},\text{Stack,in},(x)}$	[K]	$\pm 1,5 \text{ K}$	[9]
$V_{\text{LT},(x)}$	[m ³ /h]	$\pm 0,5 \%$	
$T_{\text{LT},\text{Out},(x)}$	[C]	$\pm 0,15 \%$	
$T_{\text{LT},\text{Rev},(x)}$	[C]	$\pm 0,15 \%$	
$\dot{m}_{\text{Kath,Luft},(x)}$	[g/s]	$\pm 1 \%$	[10]
$T_{\text{Luft,Stack,in},(x)}$	[K]	$\pm 1,5 \text{ K}$	[11]
$p_{\text{Kath,Stack,in},(x)}$	[bar]	$\pm 1,25 \%$	[11]

TABELLE 4.3.: Messgenauigkeiten und Größtfehler der für Berechnungen genutzten Sensoren. Ist keine Quelle angegeben, so wird der vom Hersteller angegebene Sensorgenauigkeitswert verwendet

Für die Bilanzierung von Summen wird die kombinierte Unsicherheit mittels quadratischer Fehlerfortpflanzung (Root Sum of Squares, RSS) bestimmt. Dieses Vorgehen ist gerechtfertigt, wenn die einzelnen Unsicherheitsbeiträge als statistisch unabhängig bzw. unkorreliert angenommen werden. Dadurch wird vermieden, dass alle Einzelabweichungen gleichzeitig mit ungünstigem Vorzeichen-Maximum angesetzt werden, wie es bei einer rein linearen Summation der Fall wäre.

$$\Delta y = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\Delta x_i)^2} \quad (4.47)$$

4.4. Ergebnisse und Auswertung der Performanceanalyse

Energiebilanz des MFCS

Die betrachteten Energieströme sind getrennt nach Ein- und Auslass aufgeführt. Für beide Seiten werden jeweils die Summen der Leistungsbeiträge sowie die Differenz zwischen Eingang und Ausgang angegeben; zu jeder Größe ist zudem ein Größtfehler ausgewiesen, sodass die Signifikanz der Bilanzdifferenz quantitativ beurteilt werden kann.

Am Einlass dominiert die chemische Energie des zugeführten Wasserstoffs, während die Leistungsanteile der Hilfssysteme (BoP) vergleichsweise klein sind. Auf der Ausgangsseite stellen die elektrische Leistung der Brennstoffzelle und die Wärmeabfuhr über den Hochtemperaturkreis (HT) die größten Anteile dar, gefolgt von der Kathodenabwärme.

Tabelle 4.4 fasst die einzelnen Komponenten und ihre Größtfehler zusammen. Die dort ausgewiesene Differenz zwischen Ein- und Ausgang liegt in allen betrachteten Betriebspunkten innerhalb des jeweiligen Unsicherheitsbereichs (Diff. = 0 ist im Fehlerintervall enthalten). Daher kann die Leistungsbilanz als konsistent bewertet werden.

Größe	600 A	900 A	1200 A	1800 A	2100 A	2250 A
$P_{el,BoP}$ [W]	29 977	43 908	66 179	117 243	139 782	150 377
$P_{chem,H_2,in}$ [W]	857 102	1 278 453	1 710 353	2 562 387	2 992 684	3 220 123
$\sum \text{Ein}$ [W]	887 079	1 322 360	1 776 532	2 679 630	3 132 467	3 370 499
$\Delta(\sum \text{Ein})$ [W]	$\pm 3 318$	$\pm 4 810$	$\pm 6 367$	$\pm 9 466$	$\pm 11 036$	$\pm 11 867$
$P_{el,ESS1}$ [W]	408 130	587 761	744 827	1 024 804	1 150 684	1 208 154
$P_{el,verl,Kabel}$ [W]	−83	287	698	2 370	3 634	4 154
$P_{chem,H_2,out}$ [W]	51 671	70 518	99 874	146 685	173 998	199 717
$\dot{Q}_{Anode}$ [W]	75	219	465	1 280	1 843	2 171
$\dot{Q}_{Kathode}$ [W]	111 523	180 371	237 755	286 345	316 142	350 903
$\dot{Q}_{HT}$ [W]	281 904	447 821	659 310	1 168 053	1 462 343	1 570 406
$\dot{Q}_{LT}$ [W]	3 334	4 587	6 256	9 853	22 133	24 986
$\dot{Q}_{Vent}$ [W]	24 000	24 000	24 000	24 000	24 000	24 000
$\sum \text{Aus}$ [W]	880 552	1 315 563	1 773 186	2 663 391	3 154 777	3 384 492
$\Delta(\sum \text{Aus})$ [W]	$\pm 17 055$	$\pm 22 512$	$\pm 30 579$	$\pm 51 429$	$\pm 62 109$	$\pm 66 626$
Diff. [W]	6 527	6 798	3 346	16 240	-22 311	-13 993
$\Delta(\text{Diff.})$ [W]	$\pm 17 375$	$\pm 23 020$	$\pm 31 235$	$\pm 52 293$	$\pm 63 081$	$\pm 67 674$

TABELLE 4.4.: Leistungsbilanz MFCS mit Größtfehler

In ABBILDUNG 4.3 sind die prozentualen Anteile der einzelnen Ausgangsleistungen an der Gesamtausgangsleistung sowie die zugehörigen Fehlerbänder dargestellt. Die elektrische Leistung der Brennstoffzelle stellt den größten Beitrag, gefolgt von der Wärmeabfuhr über den Hochtemperaturkreis (HT) und der Kathodenabwärme; alle übrigen Ströme weisen deutlich geringere Anteile auf.

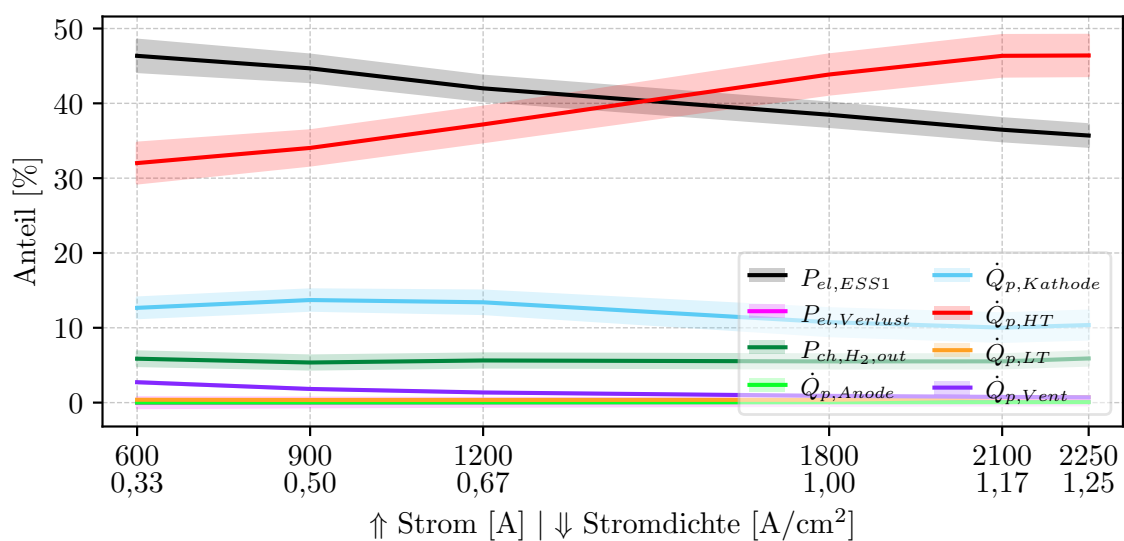


ABBILDUNG 4.3.: Grafische Darstellung der Anteile der Ausgangsleistungen an gesamter Ausgangsleistung

Wirkungsgrad des MFCS

TABELLE 4.5 zeigt die berechneten Brutto- und Netto-Wirkungsgrade des MFCS über den Betriebsbereich inklusive der zugehörigen Größtfehler.

Größe	600 A	900 A	1200 A	1800 A	2100 A	2250 A
η_{brutto} [%]	47,62	45,97	43,55	39,99	38,45	37,52
$\Delta\eta_{brutto}$ [%]	$\pm 0,46$	$\pm 0,38$	$\pm 0,34$	$\pm 0,29$	$\pm 0,27$	$\pm 0,26$
η_{netto} [%]	46,01	44,45	41,93	38,24	36,73	35,84
$\Delta\eta_{netto}$ [%]	$\pm 0,49$	$\pm 0,40$	$\pm 0,34$	$\pm 0,28$	$\pm 0,27$	$\pm 0,26$

TABELLE 4.5.: Brutto- und Netto-Wirkungsgrad des MFCS mit Größtfehler

Der Brutto-Wirkungsgrad liegt im untersuchten Betriebsbereich zwischen 47,62% bei 600 A und 37,52% bei 2250 A, der Netto-Wirkungsgrad reicht entsprechend von 46,01% (600 A) bis 35,84% (2250 A). Der abnehmende Wirkungsgrad mit steigender Stromstärke ist auch in ABBILDUNG 4.3 sichtbar: Dort zeigen die zunehmenden Wärmeanteile und die abnehmenden Anteile der elektrischen Leistung denselben Trend. Die angegebenen Größtfehler liefern durch Addieren bzw. Subtrahieren mit dem berechneten Wert die jeweils minimalen und maximalen Werte, innerhalb derer der tatsächliche Wert erwartet werden kann. Da die Fehlerbereiche der Brutto- und Netto-Wirkungsgrade vergleichsweise klein sind, können die beobachteten Trends als signifikant betrachtet werden.

4.5. Fehleranalyse

In TABELLE 4.6 sind die Größtfehler der einzelnen Bilanzkomponenten für die verschiedenen Betriebspunkte dargestellt. Die Tabelle ist als Erweiterung der in TABELLE 4.4 dargestellten Bilanzkomponenten zu verstehen und dient dazu, mithilfe der einzelnen Fehlergrößen die Hauptquellen der Unsicherheit in der Bilanzierung zu identifizieren.

Komponente	600 A	900 A	1200 A	1800 A	2100 A	2250 A
$P_{el,BoP}$ [W]	$\pm 1\,066$	$\pm 1\,079$	$\pm 1\,101$	$\pm 1\,151$	$\pm 1\,171$	$\pm 1\,181$
$P_{chem,H_2,in}$ [W]	$\pm 3\,142$	$\pm 4\,688$	$\pm 6\,271$	$\pm 9\,396$	$\pm 10\,974$	$\pm 11\,808$
Eingang gesamt [W]	$\pm 3\,318$	$\pm 4\,810$	$\pm 6\,367$	$\pm 9\,466$	$\pm 11\,036$	$\pm 11\,867$
$P_{el,ESS1}$ [W]	$\pm 2\,421$	$\pm 2\,713$	$\pm 2\,992$	$\pm 3\,583$	$\pm 3\,890$	$\pm 4\,042$
$P_{el,Kabelverluste}$ [W]	$\pm 6\,093$	$\pm 8\,005$	$\pm 9\,701$	$\pm 12\,828$	$\pm 14\,279$	$\pm 14\,953$
$P_{chem,H_2,out}$ [W]	$\pm 6\,221$	$\pm 9\,304$	$\pm 12\,422$	$\pm 18\,613$	$\pm 21\,723$	$\pm 23\,321$
$\dot{Q}_{Anode}$ [W]	± 199	± 299	± 403	± 615	± 725	± 782
$\dot{Q}_{Kathode}$ [W]	$\pm 7\,370$	$\pm 11\,770$	$\pm 18\,678$	$\pm 37\,648$	$\pm 46\,913$	$\pm 50\,774$
$\dot{Q}_{HT}$ [W]	$\pm 12\,438$	$\pm 14\,491$	$\pm 18\,122$	$\pm 26\,514$	$\pm 31\,060$	$\pm 32\,803$
$\dot{Q}_{LT}$ [W]	± 379	± 431	± 503	± 608	± 728	± 760
Ausgang gesamt [W]	$\pm 17\,055$	$\pm 22\,512$	$\pm 30\,579$	$\pm 51\,429$	$\pm 62\,109$	$\pm 66\,626$

TABELLE 4.6.: Größtfehler der Bilanzkomponenten bei verschiedenen Betriebspunkten (RSS-kombiniert)

Den größten Beitrag zum Gesamtfehler der Bilanzierung liefert die berechnete Kathodenabwärme $\dot{Q}_{Kathode}$, gefolgt von der HT-Abwärme $\dot{Q}_{HT}$ und der chemischen Energie des Wasserstoffs am Ausgang $P_{chem,H_2,out}$. Bezogen auf den jeweiligen Leistungsbeitrag zur Bilanz bei 2250 A beträgt der Fehler der HT-Abwärme jedoch nur 2,1%, wohingegen der Fehler der Kathodenwärme bei etwa 14,5% und der Fehler der elektrischen Kabelverluste sogar bei rund 360% liegt. Dies verdeutlicht, dass der Größtfehler insbesondere dann zunimmt, wenn mehrere Rechenschritte und Messgrößen in eine Größe eingehen.

Wie in TABELLE A.1 dargestellt, zeigen weitere Analysen zudem, dass bereits durch kleine Änderungen teilweise eine deutliche Verbesserung der Genauigkeit erreichbar ist. So ist der alleinige H₂-Sensor am Eingang des Testfelds für 16,2% des Gesamtfehlers verantwortlich; durch eine Nachrüstung von H₂-Sensoren pro Modul ließe sich die Messgüte daher erheblich verbessern. Auch eine erweiterte Verfügbarkeit von Messwerten wie Luftfeuchtigkeit und Temperatur an Ein- und Auslass von Kathode und Anode würde die Genauigkeit deutlich erhöhen, da für diese Randbedingungen dann keine Annahmen mehr getroffen werden müssten.

5. Degradationsanalyse

Das folgende Kapitel behandelt die Analyse der Degradation des betrachteten MFCS unter den Betriebsbedingungen der BALIS-Anlage. Ziel ist es, relevante Degradationsmechanismen zu identifizieren, deren Einfluss auf die Systemperformance zu bewerten sowie geeignete Methoden zur Nachverfolgung des Degradationsverlaufs abzuleiten.

Zunächst werden die wesentlichen Degradationsmechanismen von PEM-FC beschrieben und hinsichtlich ihrer Relevanz für die vorliegende Anwendung eingeordnet. Anschließend werden Betriebsbedingungen betrachtet, die Degradation begünstigen können, beispielsweise Lastwechsel, Start-Stopp-Vorgänge und kritische Betriebsbereiche.

Darauf aufbauend werden geeignete Kenngrößen für ein Degradationstracking abgeleitet und die in dieser Arbeit angewandten Tracking-Methoden erläutert. Hierzu zählen insbesondere die Auswertung von Polarisationskurven und Betriebsdaten zur Bewertung des zeitlichen Leistungsverlaufs der einzelnen Strings. Abschließend werden die Ergebnisse des Degradationstrackings präsentiert und diskutiert. Zudem werden daraus Schlussfolgerungen für geeignete Regenerationsprozeduren und zukünftige Betriebsstrategien abgeleitet.

5.1. Arten von Degradation

Im Folgenden werden die für PEM-Brennstoffzellen relevanten Degradationsmechanismen betrachtet. Für die Einordnung des Alterungsverhaltens ist die Unterscheidung zwischen reversibler und irreversibler Degradation wesentlich. Degradationsprozesse führen zu Zellspannungsverlusten, die die elektrochemische Leistung unmittelbar verringern. Reversible Degradation beschreibt temporäre Veränderungen des inneren Zustands der Zelle, die durch geeignete Maßnahmen wiederhergestellt werden können [3]. Irreversible Degradation bezeichnet dagegen bleibende, unumkehrbare Materialschädigungen, beispielsweise durch Kohlenstoffkorrosion, permanente Pt-Agglomeration und Membranschäden [12]. Die irreversible Degradationsrate kann daher nicht mit kurzen Testzeiten, beispielsweise 100 h, zuverlässig bestimmt werden [13], da irreversible Prozesse oft erst nach langen Betriebszeiten signifikant werden. Entsprechend sind Langzeit-Durability-Tests erforderlich, um die Lebensdauer einer Zelle vollständig zu charakterisieren.

Die durch Degradation hervorgerufenen Zellspannungsverluste können sich unterschiedlich stark auf verschiedene Leistungsbereiche auswirken und lassen sich nach [1] in vier Hauptkategorien einteilen. ABBILDUNG 5.1 zeigt den Verlauf der Spannungsverluste in Abhängigkeit

von der Stromdichte für diese Kategorien: Aktivierungs- bzw. kinetische Polarisation, verursacht durch reduzierte elektrochemisch aktive Oberfläche (ECSA) und langsamere Elektrodendynamik; ohmsche bzw. resistive Verluste durch Ionen- und Elektronenwiderstände; Konzentrationspolarisation bzw. Massentransportverluste infolge lokaler Konzentrationsgradienten; sowie interne Ströme bzw. Leckverluste (z. B. durch Gasdurchtritt oder interne elektronische Kurzschlüsse), die besonders bei Leerlauf oder sehr kleinen Strömen relevant sind [1].

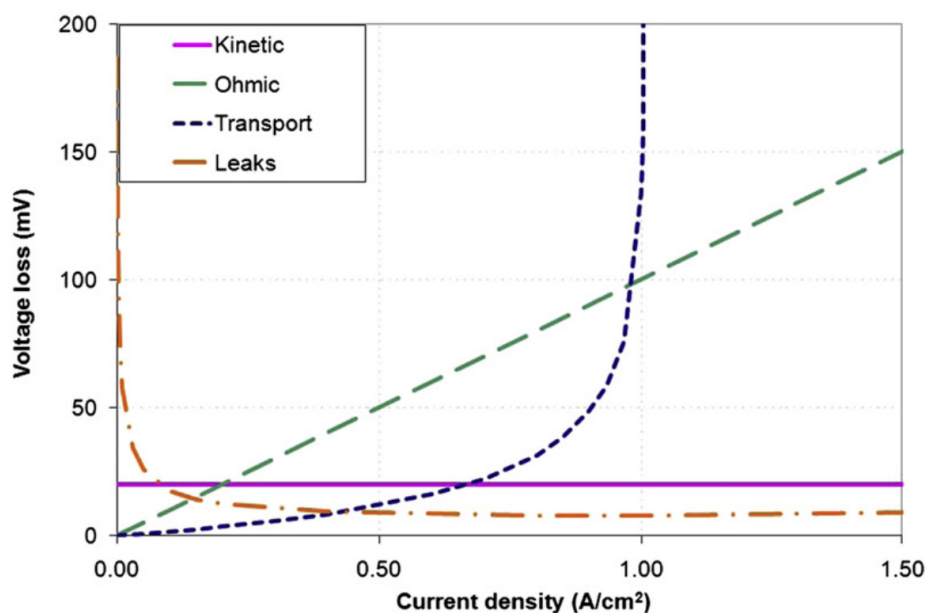


ABBILDUNG 5.1.: Übersicht der vier Hauptarten von Leistungsverlusten in PEM-Brennstoffzellen [1].

5.1.1. Degradation des Platinkatalysators

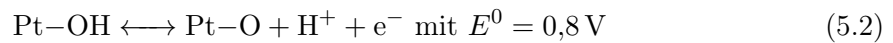
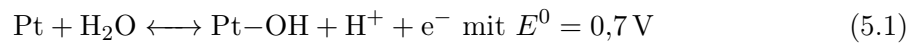
Die Degradation des Platinkatalysators spielt eine zentrale Rolle für den Leistungsabfall von PEM-Brennstoffzellen. Sie umfasst mehrere Prozesse, etwa Platinoxidation, Auflösung (Dissolution), Ostwald-Reifung und durch Kohlenstoffkorrosion induzierte Ablösung, die zu reversiblen wie auch irreversiblen Verlusten der ECSA führen können.

Bildung von Platinoxiden

Platinoxide (PtOx) entstehen an der Kathode von PEM-BZ bei hohen Elektrodenpotentialen oberhalb von etwa $0,7 V_{RHE}$ ¹ und stellen einen wesentlichen, von externen Kontaminationen unabhängigen Degradationsmechanismus dar [14]. Die Bildung von PtOx erfolgt über einen von zwei möglichen Reaktionspfaden.

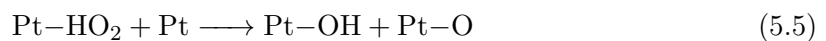
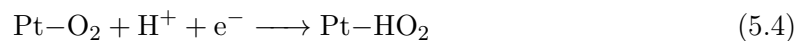
¹Reversible Wasserstoffelektrode (engl. reversible hydrogen electrode): Referenzelektrode, deren Potential unabhängig vom pH-Wert ist und die daher direkt im Elektrolyten gemessen werden kann.

Der erste Reaktionspfad ist eine vom elektrochemischen Potential abhängige Reaktion unter Verwendung von Wasser als Sauerstoffquelle [15]:



Der Beitrag des wasserbasierten Oxidationspfades steigt mit erhöhtem Elektrodenpotential, ansteigender Membranfeuchtigkeit, Temperatur und Druck sowie mit sinkender Sauerstoffkonzentration bzw. -verfügbarkeit.

Unterhalb der Potentialschwelle für Wasseroxidation dient molekularer Sauerstoff als primäre Oxidationsquelle [16] und erfolgt über die folgenden Zwischenschritte:



In diesem Bereich ist das Ausmaß der Oxidation direkt proportional zur verfügbaren Sauerstoffkonzentration an der Elektrodenoberfläche.

ABBILDUNG 5.2 zeigt die Entstehungsabfolge der möglichen PtOx, sowie die Reversibilität des jeweiligen Zustandes. Beide Reaktionspfade führen zunächst zur Bildung von oberflächlichem, zweidimensionalen (2D-) PtOx. Der Oxidationsgrad der verschiedenen PtOx-Spezies hat entscheidende Auswirkungen auf die resultierenden Leistungsverluste und die Reversibilität der Degradation. So verläuft die Bildung von einfach oxidiertem Pt-OH (bzw. $\text{Pt}^+ - \text{OH}^-$) nach GLEICHUNG (5.1) schnell und ist reversibel, wohingegen die Bildung von zweifach oxidiertem Pt-O (bzw. $\text{Pt}^{2+} - \text{O}^{2-}$) nach GLEICHUNG (5.2), aufgrund des höheren Oxidationsgrades, langsamer abläuft und als praktisch irreversibel im normalen Betrieb gilt [15]. Infolge lokal auftretender Potentiale über 1,05 V kann es durch Austauschreaktionen von Pt und PtOx zur Ausbreitung der Oxidschicht ins Innere des Platinmaterials kommen, wodurch sogenannte dreidimensionale (3D-) PtOx entstehen [15]. Je fortgeschrittener der Zustand in der Bildungsabfolge ist, desto schwerer ist die Reduktion der PtOx und somit die Rückbildung zu metallischem Platin. Sobald es infolge von 3D-PtOx zur Ablösung von Pt-Partikeln kommt, ist die Degradation irreversibel.

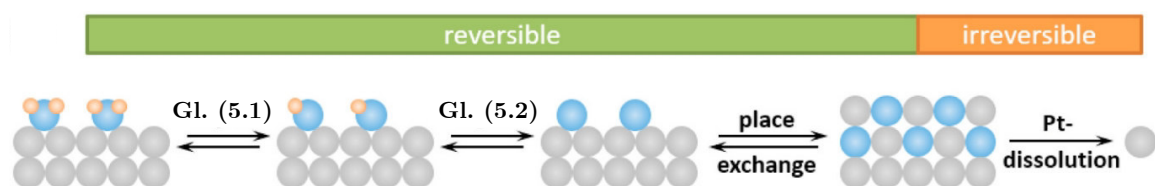


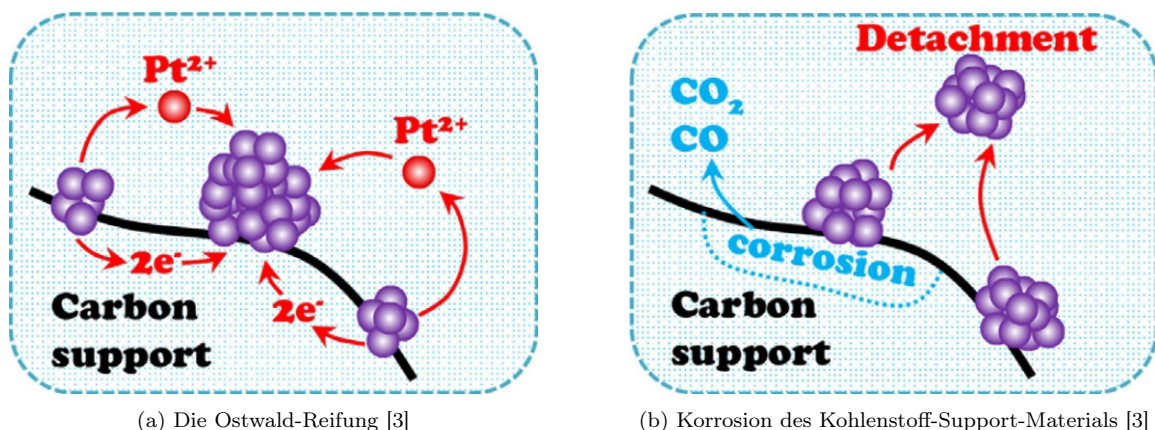
ABBILDUNG 5.2.: Bildungsmechanismen von Platinoxiden [15]

Folgen der Platinoxidbildung

Oxidiertes Platin steht für die Oxygen Reduction Reaction (ORR) nicht mehr als aktiver Katalysator zur Verfügung, was zu einer Verringerung der ECSA führt [17]. Die Aktivierungsverluste (Aktivierungsüberspannung, kinetic overvoltage) steigen infolge der reduzierten Katalysatoroberfläche für die ORR an.

Ostwald-Reifung

Die in ABBILDUNG 5.3a dargestellte Ostwald-Reifung ist ein weiterer, den Pt-Katalysator betreffender Degradationsmechanismus. Dabei lagern sich, durch die Reduktion der Oberflächenenergie angetrieben [3], von kleineren Pt-Partikeln abgelöste Pt-Ionen auf größeren Partikeln ab, wodurch die Gesamtoberfläche der Pt-Partikel reduziert und die katalytische Aktivität verringert wird [3]. Die Intensität der Ostwald-Reifung wird durch erhöhte Ionenfeuchtigkeit und höhere Betriebstemperaturen verstärkt, da diese die Mobilität der aufgelösten Pt-Ionen erhöhen [12].



(a) Die Ostwald-Reifung [3]

(b) Korrosion des Kohlenstoff-Support-Materials [3]

ABBILDUNG 5.3.: Schematische Darstellung von Pt-Degradationsmechanismen [3]

5.1.2. Korrosion des Kohlenstoff-Support-Materials

Elektrochemische Korrosion

Die elektrochemische Korrosion des Kohlenstoff-Support-Materials tritt bei hohen Potentialen von mehr als 0,8 V auf [12] und ist eine Ursache für die Beschleunigung der Pt-Katalysatordegradation [3].

Chemische Korrosion

Die chemische Korrosion erfordert im Gegensatz zur elektrochemischen Korrosion keine hohen Potentiale, sondern wird insbesondere durch Wasserstoffperoxid-Radikale ($\text{H}_2\text{O}_2^\bullet$) aus-

gelöst. Diese Radikale können sowohl an der Anode bei niedrigen Potentialen als auch als Zwischenprodukt der ORR an der Kathode entstehen [12, 18].

Folgen der Kohlenstoffkorrosion

Der Verlust des Kontakts zwischen Kohlenstoff-Support und Katalysator führt zu der in ABILDUNG 5.3b dargestellten Ablösung von Pt-Partikeln und somit zu einer irreversiblen Verringerung der katalytischen Aktivität [12]. Die Veränderung der Struktur und des Porensystems des Elektrodenmaterials führt zu abnehmender Hydrophobizität², wodurch der Diffusionswiderstand ansteigt und Zellüberflutung begünstigt wird. Mit fortschreitender Schädigung und der damit einhergehenden Ausdünnung der Elektrode kann es außerdem zu einem Anstieg der Kontaktwiderstände zwischen Membran und Bipolarplatte (BPP) kommen [3]. Das bei der Korrosion freigesetzte CO kann des Weiteren zu einer im Folgenden noch genauer beschriebenen Katalysatorvergiftung führen.

5.1.3. Katalysatorvergiftung

Katalysatorvergiftung entsteht durch die Adsorption von Fremdsubstanzen auf der Pt-Oberfläche, die aktive Reaktionsstellen blockieren [12]. Typische Vergiftungsspezies sind CO (starke Bindung an Pt, beeinträchtigt HOR), Schwefelverbindungen und Stickoxide, die jeweils die katalytische Aktivität reduzieren und zu erhöhten Aktivierungsverlusten führen [19]. Kontaminationen können von außen über die Reaktionsgase (z. B. unzureichend gereinigter Wasserstoff oder unzureichend gefilterte Umgebungsluft) in das System gelangen oder intern infolge von Degradation freigesetzt werden.

5.1.4. Kontamination durch Ionomerdegradation

Ionomerdegradation bezeichnet den chemischen Zerfall der Membran, häufig initiiert durch H₂O₂-vermittelte Radikale, und führt zu internen Kontaminationen (z. B. Fluorid, Polymerfragmenten) sowie zu einer Verringerung der Protonenleitfähigkeit [12, 18]. H₂O₂ kann sowohl an der Anode bei niedrigen Potentialen als auch als Zwischenprodukt der ORR an der Kathode entstehen und die Radikalbildung fördern. Die Folgen sind verstärkter Gasdurchtritt, Membranausdünnung und Pinhole-Bildung mit daraus resultierenden Leistungsverlusten.

5.1.5. Bipolarplattenschaden

Die Degradation der Bipolarplatten (BPP) ist ein oft vernachlässigter Degradationsmechanismus, der ebenfalls zu einem Systemausfall führen kann.

²Hydrophobizität bezeichnet die wasserabweisende Eigenschaft eines Materials

Elektrochemische und chemische Korrosion

Die elektrochemische Korrosion von Metall-BPP tritt auf, wenn das lokal vorliegende Elektrodenpotenzial mindestens dem Standardpotenzial des Metalls unter Brennstoffzellen-Betriebsbedingungen entspricht, wobei die Feuchtigkeit zwischen BPP und GDL als Korrosionsmedium wirkt [12]. Kohlenstoffbasierte Bipolarplatten können, wie das C-Support-Material, sowohl elektrochemisch als auch chemisch (durch $\text{H}_2\text{O}_2^\bullet$ -Radikale) korrodieren [12]. Andere Kontaminationen, wie z. B. Fluorid-Ionen durch Ionomerdegradation, können zusätzlich zur chemischen Auflösung des Metalls führen [12].

Mechanische Belastung

Mechanische Spannungen können Verformungen, Rissbildung oder Ablösung der Schutzschicht verursachen und beschleunigen [12]. Dies ist besonders problematisch, da die Schutzschicht (z. B. Gold oder die Oxide von Edelstahl, Aluminium oder Titan) edler ist als das Grundmaterial, weshalb deren Beschädigung die Korrosion des weniger edlen Materials darunter begünstigt.

Folgen des Bipolarplattenschadens

Pinholes oder Risse in der BPP ermöglichen Gasdurchtritt und Kühlmittelaustritte, was die Lebensdauer des Stacks beenden kann [12]. Lokale Änderungen in Form, Dicke und Benetzungsverhalten der BPP beeinflussen den Gasfluss und können Zellüberflutung sowie Brennstoff- und Luftmangel provozieren [12]. Darüber hinaus können freigesetzte Metallionen das Ionomer kontaminieren und die Bildung von $\text{H}_2\text{O}_2^\bullet$ -Radikalen katalysieren, welche wiederum die chemische Membrandegradation und Pinhole-Bildung beschleunigen [12].

5.1.6. Produktwasser und Massentransport

Überschüssiges Wasser im Zellinneren kann die Diffusion der Reaktanten zur Elektrodenfläche, vor allem von O_2 , blockieren und führt so zu Massentransportverlusten [20]. Gleichzeitig führen zyklische Feuchtwechsel zu Schwell- und Schrumpfprozessen der Membran, wodurch in dieser mechanische Spannungen entstehen, die Mikrorisse verursachen können [21]. In anderen Betriebsbereichen kann ein zu geringer Wassergehalt außerdem zu Membranaustrocknung führen, wodurch die Protonenleitfähigkeit sinkt und die Riss-Anfälligkeit steigt.

Durch Zellfeuchtigkeit bedingte Effekte äußern sich insbesondere in einer erhöhten Konzentrationsüberspannung durch Massentransportlimitierungen und in potenziellem Gasdurchtritt infolge von Membran-Mikrorissen.

5.2. Degradationsförderndes Betriebsverhalten

Die degradationsfördernden Zustände treten im Betrieb während bestimmter Phasen auf bzw. werden in diesen begünstigt. Primäre Treiber der Degradation sind Start-Stopp-Vorgänge, Betrieb bei geringer Last im OCV/Idle-Bereich und dynamische Lasten mit schnellen Lastwechseln [1, 3, 12, 22].

5.2.1. Start- und Stoppvorgänge

Bei Systemstart entsteht an der Anode in der Regel eine inhomogene Verteilung von Wasserstoff und Luft. Diese Inhomogenitäten erzeugen durch den Reverse-Current-Mechanismus (RCM) [1, 3] sehr hohe und lokal auftretende Elektrodenpotenziale, die insbesondere zur C-Korrosion des Katalysator-Support-Materials führen.

ABBILDUNG 5.4 stellt den Zustand während des Einschaltvorgangs nach längerer Standzeit dar, bei dem die Anodenseite zunächst mit Luft gefüllt ist. Im oberen Bereich ist der Querschnitt einer Zelle dargestellt, gemeinsam mit den entstehenden Elektronenflüssen sowie den in Regionen A und B auftretenden chemischen Reaktionen. Der untere Bereich zeigt die orts aufgelöste Spannung über den Bereich unmittelbar nach dem Anodeneinlass.

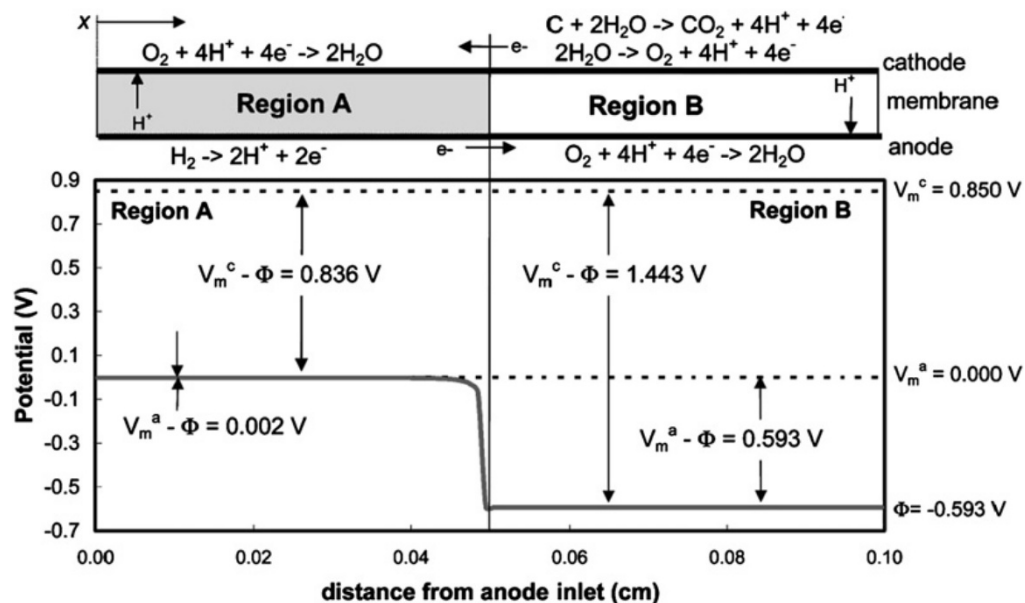


ABBILDUNG 5.4.: Schematische Darstellung des Reverse-Current-Mechanismus als Ursache lokaler Potentialspitzen und korrosiver Belastung bei Start-Stopp-Prozessen [1].

Mit dem Einleiten des H_2 bildet sich eine, vom Einlass ausbreitende, H_2 -Luft-Front aus. Während im einlassnahen Bereich (Region A) bereits regulär die HOR auf Anodenseite und die ORR auf Kathodenseite abläuft, und dort ein mittleres Anodenpotential von 0 V und ein mittleres Kathodenpotential von 0,84 V erzeugt, verbleibt der einlassferne Anodenbereich (Region B) zunächst in einer Luftatmosphäre. Die resultierende Potentialdifferenz führt dazu, dass Elektronen durch die elektrischen Leiter der Zelle (z. B. Bipolarplatten) in

Region B transportiert werden. Die Verfügbarkeit von Elektronen und O_2 in Region B ermöglicht dort den Ablauf der ORR auf Anodenseite und resultierend zum Ablauf der HOR auf Kathodenseite. In Region B kommt es also zu einer Zellumkehr, bei der die Anode als Kathode und die Kathode als Anode fungieren. Durch das erzeugte mittlere Anodenpotential von 0,59 V entstehen an der Kathode lokale Potentiale von über 1,4 V.

Die auftretenden inversen Spannungen sind beim Betrieb eines Stacks nicht direkt messbar und anhand der gemessenen Zellspannung nicht erkennbar, da sie ausschließlich lokal innerhalb einzelner Zellen auftreten.

Die Folgen dieser Spannungs-Belastung manifestieren sich in beschleunigter Korrosion des C-Katalysator-Supports mit nachfolgender irreversibler Pt-Ablösung, Schäden am Ionomer sowie reversibler CO-Vergiftung des verbleibenden Katalysators [3, 12].

Zur Minderung dieser Effekte empfiehlt die Literatur optimierte Start- und Shutdown-Strategien, die langlebige H_2 -Luft-Grenzen vermeiden. Dazu gehören gezielte BoP-Regelungen zur schnellen und stabilen Reaktandenzufuhr beim Anfahren sowie Shutdown-Prozeduren, die Restwasser entfernen und eine geeignete Ruheprozedur vorsehen [12, 23].

Als betrieblich relevante Einflussgrößen und Bewertungskriterien, lassen sich hinsichtlich der Start-Stopp-Vorgänge insbesondere die folgenden Aspekte identifizieren [23]:

- Häufigkeit von Start-Stopp-Ereignissen
- Die konkrete Shutdown-Prozedur

5.2.2. OCV- und Idle-Betrieb

Betrieb im OCV- oder Idle-Bereich führt zu hohen Elektrodenpotenzialen bei gleichzeitig sehr geringen Stromdichten und begünstigt multiple Degradationsmechanismen [3, 12]. Die auftretenden Zellspannungen überschreiten die Potentialschwelle für die Verwendung von Wasser als Sauerstoffquelle, wodurch Pt-Auflösung eintritt [12, 14]. Die hohen Potentiale begünstigen zudem die Radikalbildung insbesondere aus Wasserstoffperoxid (H_2O_2), was chemische Membrandegradationsprozesse beschleunigt [3, 12]. Gleichzeitig nehmen Pt-Migration und Redeposition zu, wodurch ein Oberflächenverlust des Katalysators auftritt. Erhöhte Gaspermeation sowie Dehydratationseffekte aufgrund geringer Wasserbildung verschärfen diese irreversiblen Schädigungen zusätzlich [3].

Für den BALIS-Kontext ist dieser Betriebszustand kritisch, da längere Leerlaufzeiten eine direkte Vorbelastung für nachfolgende Lastphasen darstellen und die Gesamtlebensdauer des Systems reduzieren. Der Literatur zufolge wird empfohlen, die Zeit im Idle-Betrieb möglichst kurz zu halten und hohe Zellspannungen in dieser Phase aktiv zu begrenzen, um Degradationsvorgänge zu verlangsamen [1, 12]. Eine solche aktive zeitliche Begrenzung des OCV- bzw. Leerlaufzeitraums ist bei BALIS über die modulinterne Systemsteuerung bereits implementiert: Diese veranlasst eine automatische Abschaltung des Moduls, nachdem es 30 s

bei einer Stromstärke im Bereich unterhalb von 45 A betrieben wurde.

Ergänzend empfiehlt die Literatur den Einsatz hochreiner Brenngase gemäß ISO 14687 sowie erhöhte Betriebstemperaturen zur Reduktion der CO-Bedeckung des Katalysators [12, 19]. Aufgrund der Verwendung von Wasserstoff 5.0 (Reinheit > 99,999 %) sowie der in ABSCHNITT 3.1.2 beschriebenen mehrstufigen Filterung der Kathodenluft sind diese Maßnahmen ebenfalls bereits umgesetzt, und es sollte ein guter Schutz gegen externe Kontamination bestehen. Eine direkte Steuerung der Stack-Betriebstemperatur ist nicht möglich.

Als betrieblich relevante Einflussgröße und Bewertungskriterium, lässt sich hinsichtlich dem OCV- und Idle-Betrieb insbesondere der folgende Aspekt identifizieren:

- Betriebsdauer bei geringer Last im OCV- bzw. Idle-Bereich

5.2.3. Dynamische Lasten und schnelle Lastwechsel

Schnelle Lastwechsel gelten als kritischer Betriebsfall, da sie gleichzeitig thermische, elektrochemische und mechanische Alterungsprozesse antreiben und so verschiedene Degradationsmechanismen koppeln [3]. Hygro-thermische (Feuchtigkeit-Temperatur gekoppelte) Zyklen verursachen dabei Schrumpf- und Quellvorgänge, die zu mechanischer Ermüdung der Membran führen [3, 21]. Während transienter Vorgänge ändern sich Elektrodenpotenzial, Temperatur, Druck und Feuchte nicht synchron, wodurch zyklische Spannungen im Membran-Elektroden-System (MEA) entstehen und die Risiken für Rissbildung und Pinhole-Bildung erhöht werden.

Bei schnellen Lastanstiegen kann die Reaktandenzufuhr dem Strombedarf zeitweise nicht folgen, was zu lokalen Reaktandenmangelbedingungen führt. Im Falle eines partiellen Wasserstoffmangels auf der Anodenseite kommt es durch den anodenseitigen Druckabfall zu einer erhöhten Sauerstoffpermeation, wodurch sich dort eine Luft-Wasserstoff-Front ausbildet und es in diesem Bereich der Zelle zur Zellumkehrung und entsprechend hohen C-Korrosion begünstigenden Kathodenpotenzialen kommt [3]. Ist der Wasserstoffmangel auf der Anodenseite nicht nur lokal, sondern umfassender, kann kein normaler Betrieb aufrechterhalten werden. Wird der Strom jedoch gezwungenermaßen aufrechterhalten, wie es während des stromgeführten (galvanostatischen) Betriebs von BALIS der Fall ist, so kommt es zur Zellumkehr und zu hohen Anodenpotenzialen, da dort die Kohlenstoffoxidation und Sauerstoffentwicklungsreaktion induziert werden, um die geforderten Protonen bereitzustellen [3].

Die dritte mögliche Variante eines Reaktantenmangels ist der in ABBILDUNG 5.5 dargestellte Fall einer unzureichenden Sauerstoffversorgung auf Kathodenseite. Sowohl ein partieller O₂-Mangel als auch ein flächendeckenderer O₂-Mangel rufen zunächst den sogenannten Effekt des Wasserstoffpumpens (engl. hydrogen pumping) hervor. Dieser beschreibt den Ablauf der Wasserstoffentwicklungsreaktion (HER, engl. hydrogen evolution reaction)³ auf der

³HER: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$

Kathodenseite infolge der unzureichenden Anzahl an Reaktionspartnern für die ORR. Die freigesetzte thermische Energie bei der nun möglichen direkten Reaktion des Wasserstoffs mit dem umliegenden Sauerstoff (H_2 -Verbrennung) erzeugt Bereiche mit hohen Temperaturen (Hotspots), welche für Membran und Katalysator eine beachtliche thermische Belastung darstellen [3]. Beim Pt-Katalysator äußert sich diese Belastung durch eine Beschleunigung der Degradationsmechanismen, etwa durch das Verschmelzen von Pt-Partikeln, und bei der Membran durch ein verfrühtes Auftreten von Alterungserscheinungen. Ist insbesondere die Kühlung der Zelle unzureichend, so können die hohen Temperaturen zu irreversiblen Schäden wie der Bildung von Pinholes führen [3].

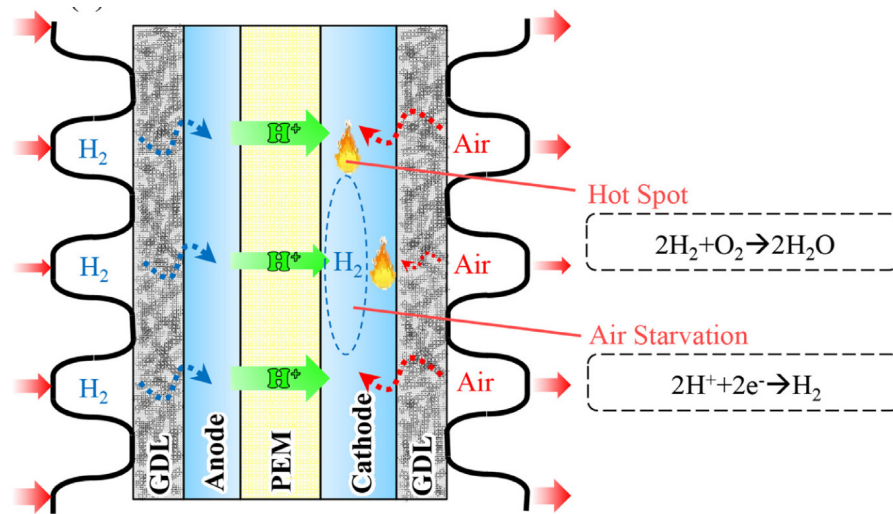


ABBILDUNG 5.5.: Luft-Mangel unter dynamischer Last als Treiber lokaler Hotspots und Folgedegradation [3]

Betrieblich empfiehlt sich die Begrenzung transienter Belastungsspitzen, um sowohl lokale Gas-Starvation als auch die damit verbundene Kohlenstoffkorrosion und Pinhole-Bildung zu reduzieren [3]. Eine ausreichend schnelle Reaktandenzufuhr durch das BoP ist dabei Voraussetzung für eine sichere Lastregelung [12]. Darüber hinaus reduzieren eine geeignete Membranfeuchtigkeit sowie eine gezielte Befeuchtungs- und Trocknungskontrolle hygrothermische Zyklen und damit die mechanische Ermüdung der Membran [21]. Die Optimierung des Wassermanagements über Flow-Field-Design und GDL-Eigenschaften unterstützt einen gleichmäßigen Wasserhaushalt; eine kontrollierte Temperaturführung verhindert dabei sowohl Membranaustrocknung als auch Zellüberflutung und begrenzt zugleich Pt-Mobilität und Radikalbildung [12, 21].

Als betrieblich relevante Einflussgrößen und Bewertungskriterien, lassen sich hinsichtlich der dynamischen Lasten insbesondere die folgenden Aspekte identifizieren [12, 22]:

- Frequenz auftretender Lastwechsel
- Intensität der Lastwechsel (Laständerung pro Zeiteinheit)

5.3. Tracking der fortlaufenden Degradation

Das Ziel dieses Teils der Arbeit ist es, über einen längeren Zeitraum hinweg die Leistungsfähigkeit der Module zu dokumentieren und mögliche Degradation mitzuverfolgen. Ebenso wird das Betriebsverhalten der Module dokumentiert, welches mittels gewählter Bewertungskriterien eingeordnet werden kann. So sollen Zusammenhänge zwischen Betriebsverhalten und Degradation aufgedeckt sowie auf Basis des Betriebsverhaltens Aussagen über Leistungsänderungen getroffen werden.

5.3.1. Dauer und Inhalt des Trackingzeitraums

Das Tracking wird über den Zeitraum vom 08.09.2025 bis 19.03.2026 für die vier Strings D1D2, C1C2, B1B2 und A1A2 durchgeführt, da diese für die Versuchsreihen im Rahmen des Projekts AMBER vorgesehen sind. Die vier Versuchsreihen unterscheiden sich hinsichtlich des Betriebsverhaltens und lassen sich wie folgt charakterisieren:

- Transienten Versuche (Analyse des String-/MFCS-Verhaltens im Parallelbetrieb bei Laständerungen mit unterschiedlichen Rampen): kurze Versuche, häufige Start-Stopp-Vorgänge und viele Lastwechsel.
- Flugprofile (auf Lastprofilen von Elektromotor oder Gasturbine basierend, für Flüge mit Distanzen von 100–300 nm): längere Versuche mit Reiseflugphasen bei konstantem Betrieb.
- 2s6p-MFCS-Charakterisierung (Kennlinien, maximale Leistung): mäßige Häufigkeit von Transienten bei Betrieb im hohen Stromstärkebereich.
- Regenerationsprozeduren (Rückgewinnung reversibler Leistungsverluste): kein normaler Betrieb, sondern nur die für die Prozedur nötige Betriebszeit.

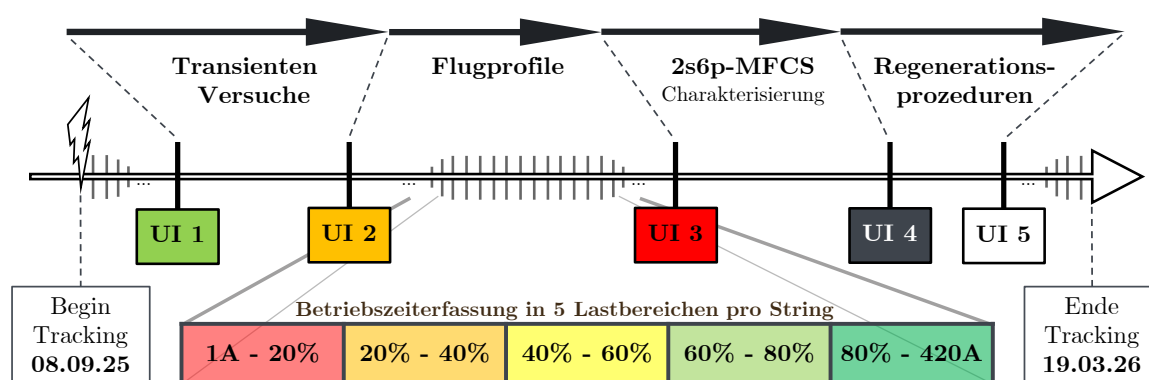


ABBILDUNG 5.6.: Zeitstrahl des Degradationtrackings

Die zwei Hauptelemente des Trackings über den gesamten Zeitraum sind regelmäßige Messungen von Leistungskennlinien zwischen Versuchsreihen, zur Erfassung möglicher

Leistungsänderungen, und die Betriebszeiterfassung in unterschiedlichen Lastbereichen, zur Dokumentation des Betriebsverhaltens. Dem Zeitstrahl in ABBILDUNG 5.6 sind neben der Abfolge der Versuchsreihen auch die im Folgenden genutzten Benennungen und Farbkodierungen der aufgezeichneten Leistungskennlinien (UI 1-5) zu entnehmen.

5.3.2. Ausgangssituation

Zu Beginn des Trackings betrug die totale Betriebsdauer der Module ca. 50 h, lediglich ein Bruchteil der zu erwartenden Lebensdauer von 20 000 h, weshalb zu diesem Zeitpunkt, wie in ABSCHNITT 5.1 beschrieben, von keiner irreversiblen Degradation auszugehen ist. Eine konservative Überschlagsrechnung für die erwartete Degradation nach ca. 50 h Betriebszeit, mittels der in TABELLE 5.1 dargestellten Richtwerten für Lastfall-abhängige Degradationsraten auf Zellebene nach [22] bestätigt diese Erwartung.

Lastfall	Degradationsrate	Einheit
Start-Stopp-Zyklen	13,79	$\left[\frac{\mu\text{V}}{\text{Zyklus}} \right]$
Hohe Last	10,00	$\left[\frac{\mu\text{V}}{\text{h}} \right]$
Geringe Last	8,66	$\left[\frac{\mu\text{V}}{\text{h}} \right]$
Transiente Last	0,0441	$\left[\frac{\mu\text{V}}{\Delta\text{kW}} \right]$

TABELLE 5.1.: Richtwerte für Lastfall-abhängige Degradationsraten auf Zellebene [22].

Der berechnete Wert für den erwarteten Spannungsabfall, liegt deutlich unterhalb der Messgenauigkeit der verfügbaren Spannungsmessungen (vgl. TABELLE 4.3).

5.3.3. Bewertungskriterien

Aus den Erkenntnissen des vorangegangenen Abschnitts lassen sich die folgenden Bewertungskriterien formulieren:

- Anzahl der Start-Stopp-Zyklen
- Betriebszeit bei geringer Last (0–20%)
- Häufigkeit und Intensität der Transienten (Lastwechsel, Anfahren, Abbremsen)

Polarisationskurven

Zu Beginn und infolge jeder Versuchsreihe wird zur Erfassung der aktuellen Leistung und des potenziellen Degradationsniveaus die Polarisationskurve (U-I-Kennlinie, UI) von jedem der Strings aufgenommen. Dies erfolgt stets nach der in ABSCHNITT 3.2.1 beschriebenen, für BALIS definierten Methode.

Trotz der begrenzten Anzahl an Messpunkten liefert eine Polarisationskurve einen guten Überblick über den Zustand eines Moduls. Die unregelmäßige Verteilung der Messpunkte über den Stromdichte- bzw. Betriebsbereich ist so gewählt, dass in den äußeren Bereichen eine höhere Messpunktdichte gegeben ist. Wie ABBILDUNG 5.1 zu entnehmen ist, haben Aktivierungs- und Massentransportverluste in diesen Bereichen die größten Auswirkungen.

Der Betrieb von mehreren seriell verschalteten Modulen in Form von Strings hat zur Folge, dass von der gemessenen Spannung der UI nicht auf die Spannung bzw. die Leistung der einzelnen Module (die Summanden der Gesamtspannung) geschlossen werden kann. Daher werden ebenfalls die Werte der mittleren Zellspannung beider Module aufgezeichnet und so eine Differenzierung ermöglicht.

Betriebsstunden

Zur Betriebszeiterfassung in unterschiedlichen Lastbereichen dienen pro String sechs Zählergrößen (TIC). Jeweils fünf für die in ABSCHNITT 5.3.3 aufgelisteten Strombereiche innerhalb des Betriebsbereichs von 1 A (0%) bis 420 A (100%), sowie ein weiterer für die Gesamtzeit. Der Strombereich eines TIC deckt jeweils ein Fünftel des Gesamtbetriebsbereichs ab, also 84 A, was bei einer aktiven Zellfläche von 300 cm^2 jeweils einem Stromdichtebereich von $0,28 \text{ A/cm}^2$ entspricht.

	0–20%	20–40%	40–60%	60–80%	80–100%
Strom [A]	1–84	84–168	168–252	252–336	336–420
Stromdichte $\left[\frac{\text{A}}{\text{cm}^2}\right]$	0,003–0,28	0,28–0,56	0,56–0,84	0,84–1,12	1,12–1,4

TABELLE 5.2.: Lastbereiche der Betriebszeiterfassung

Für die Erfassung wird der pro String an der PDU gemessene Strom in Verbindung mit einer

Zustandsgröße der BZ ausgewertet, welche angibt, ob sich das Modul im Betrieb befindet. So wird sichergestellt, dass keine Betriebszeit gezählt wird, wenn sich die Module im Standby oder im Shutdown befinden.

OCV-Dauern

Es gibt keine separaten Zähler für die Betriebszeit bei OCV. Diese ist durch die in 5.2.2 beschriebene Modulsteuerung begrenzt und zählt hier in die Betriebszeit im 0–20%-Bereich mit hinein.

Start-Stopp-Zyklen

Trotz der hohen Relevanz von Start-Stopp-Zyklen für die Degradation gibt es keine direkte Erfassung der Anzahl von Starts und Stops. Diese musste aus der Gesamtheit aller Unter-/Recorder-Daten manuell erfasst werden.

Über die vom Hersteller integrierte Shutdown-Prozedur ist bekannt, dass diese einen Schritt zum Entfernen von überschüssiger Feuchtigkeit und einen Schritt zum Verbrauch des restlichen O_2 auf Kathodenseite beinhaltet. Die Effektivität dieses Ablaufs konnte hier nicht bewertet werden.

5.4. Auswertung des Degradationstracking

Die Auswertung des Trackings erfolgt hier im Hauptteil anhand des Strings B1B2, da bei diesem die betriebsabhängigen Effekte auf die Leistung am deutlichsten zu erkennen sind. Eine gesamtheitliche Auflistung der Ergebnisse bzw. dokumentierten Betriebsdaten für alle vier Strings findet sich in ABSCHNITT A.3.

B1B2

Die über den Verlauf des Trackings aufgenommenen Polarisationskurven von B1B2 sind in ABBILDUNG 5.7 dargestellt. Die Unterschiede zwischen den beiden Modulen sind marginal, weshalb nur die String-UI-Kurven dargestellt sind. Ein Beispiel bei dem dies nicht der Fall ist und deutliche Unterschiede bei den Veränderungen der einzelnen Module auftreten, ist A1A2, dessen Polarisationskurven in ABBILDUNG A.8 dargestellt sind.

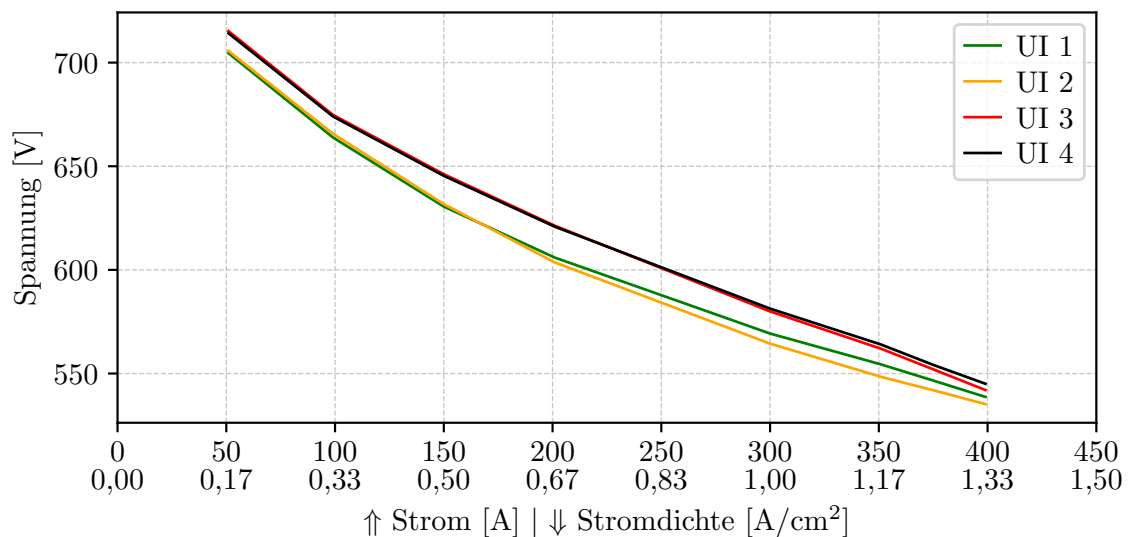


ABBILDUNG 5.7.: B1B2 Polarisationskurven 1-4 des Strings

Differenz [%]	0,17	0,33	0,50	0,67	1,00	1,17	1,25	1,33
$\Delta U_{UI1 \rightarrow UI2}$	+0,15	+0,27	+0,19	-0,38	-0,86	-1,08	-0,86	-0,64
$\Delta U_{UI2 \rightarrow UI3}$	+1,36	+1,36	+2,28	+2,93	+2,75	+2,47	+1,86	+1,27
$\Delta U_{UI3 \rightarrow UI4}$	-0,14	-0,11	-0,12	-0,08	+0,23	+0,36	+0,39	+0,56

TABELLE 5.3.: Prozentuale Spannungsunterschiede zwischen aufeinanderfolgenden UI-Linien von B1B2 über den gesamten Stromdichtebereich.

Eine Verschlechterung der Leistung nach Versuchsphase (1) sowie eine anschließende Verbesserung nach den Versuchsphasen mit Flugprofilen sind deutlich erkennbar.

TABELLE 5.4 zeigt, dass die Brennstoffzelle während dieses Zeitraums häufiger bei höheren Stromstärken betrieben wurde.

		Gesamt	0–20%	20–40%	40–60%	60–80%	80–100%	Starts
Gesamt	hh:mm:ss	77:54:07	26:34:50	16:41:17	8:07:44	7:16:36	19:13:39	94
	%	100	34	21	10	9	25	
$\Delta U_{I1 \rightarrow UI2}$	hh:mm:ss	13:58:05	7:25:11	1:26:02	1:22:46	0:29:28	3:14:36	19
	%	18	53	10	10	4	23	
$\Delta U_{I2 \rightarrow UI3}$	hh:mm:ss	31:52:48	11:32:07	5:22:09	3:31:31	2:20:56	9:06:04	44
	%	41	36	17	11	7	29	
$\Delta U_{I3 \rightarrow UI4}$	hh:mm:ss	10:52:31	3:49:54	4:02:59	0:44:08	1:34:48	0:40:40	28
	%	14	35	37	7	15	6	

TABELLE 5.4.: Betriebszeiten und Anzahl der Starts von B1B2 über den gesamten Trackingzeitraum sowie für die Zeiträume zwischen den UI-Messungen.

D1D2, C1C2 und A1A2

String	Gesamt	0–20%	20–40%	40–60%	60–80%	80–100%	Starts
D1D2	74:28:13	27:45:52 (37%)	15:02:21 (20%)	7:34:54 (10%)	5:11:31 (7%)	8:53:33 (25%)	93
C1C2	91:48:41	30:51:52 (34%)	21:57:20 (24%)	7:59:40 (9%)	8:55:17 (10%)	22:04:29 (24%)	105
B1B2	77:54:07	26:34:50 (34%)	16:41:17 (21%)	8:07:44 (10%)	7:16:36 (9%)	19:13:39 (25%)	94
A1A2	69:00:14	24:51:43 (36%)	12:57:09 (19%)	5:50:57 (8%)	7:32:31 (11%)	17:47:52 (26%)	84

TABELLE 5.5.: Betriebszeiten und Anzahl der Starts der vier Strings über den gesamten Trackingzeitraum

Mittelwerte der Spannungsdifferenzen

Stromdichte	0,17	0,33	0,50	0,67	1,00	1,17	1,25	1,33
$\Delta U_{UI1 \rightarrow UI2}$	+0,04	+0,09	-0,01	-0,46	-0,87	-1,05	-1,03	-0,89
$\Delta U_{UI2 \rightarrow UI3}$	+0,51	+0,41	+1,06	+1,10	+1,04	+0,73	+0,40	+0,06
$\Delta U_{UI3 \rightarrow UI4}$	-0,03	+0,09	+0,04	+0,37	+0,15	+0,35	+0,47	+0,32

TABELLE 5.6.: Mittelwert der prozentualen Spannungsdifferenzen zwischen den UI-Messungen von D1D2, C1C2, B1B2 und A1A2 über den gesamten Stromdichtebereich.

Das an B1B2 beobachtete Verhalten der Leistung in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen lässt sich auch in den anderen Strings beobachten. So zeigt TABELLE 5.6 im Durchschnitt aller Strings eine Verschlechterung der Leistung nach der ersten Versuchsphase mit vielen Transienten und eine Verbesserung der Leistung nach der zweiten Versuchsphase mit Flugprofilen. Die Polarisationskurven aller vier Strings sind im Anhang dargestellt.

6. Regenerationsprozeduren

Im Rahmen dieser Arbeit wurde basierend auf einer umfangreichen Literaturrecherche für jeden der vier Strings des Degradationstrackings eine Regenerationsprozedur erstellt und experimentell durchgeführt. Die Auswahl der angewendeten Methoden erfolgte mit der Zielsetzung, ein möglichst breites Spektrum an Verfahren bzw. möglichen Ansätzen abzudecken, um die in der Literatur, i. d. R. unter Laborbedingungen an einzelnen Zellen, erprobten Verfahren auf ihre Skalierbarkeit auf Anlagenebene am BALIS-Teststand zu prüfen. Unterschiede zwischen den Prozeduren ergeben sich hinsichtlich der zugrunde liegenden chemischen Wirkprinzipien, der Betriebsweise (stromgeführt oder passiv), des Automatisierungsgrades (programmgesteuert oder manuell) sowie des für die Umsetzung nötigen Ausmaßes an digitalen oder physischen Anpassungen bzw. Umbauten des Prüfstands.

Einige durch die genutzte Umgebungsluft bedingte Arten von Kontaminationen, welche in realen Anwendungsszenarien von Brennstoffzellen eine große Rolle spielen, sollten für die BALIS-Testanlage aufgrund der aufwendig gefilterten Umgebungsluft nicht von großer Bedeutung sein. Wie jedoch in KAPITEL 5 gezeigt wurde, spielt das Betriebsverhalten der Brennstoffzellen eine entscheidende Rolle hinsichtlich der vorhandenen reversiblen Degradation, welche durch intern entstehende Kontaminationen verursacht wird. Daher wurden die Prozeduren so entworfen, dass sie nicht ausschließlich auf die vermutete Hauptursache der reversiblen Degradation, Platinoxide (PtOx), abzielen. Hinsichtlich dem Grad der Adaption aus der Literatur bildet die JRC-Prozedur eine Ausnahme. Da diese in der Literatur häufig verwendet und als Referenz genutzt wird, ist sie mit der Absicht einer möglichst originalgetreuen Durchführung nahezu unverändert übernommen worden.

Die im Folgenden beschriebenen Prozeduren und die dafür nötigen Abwandlungen von der zugrunde liegenden Literatur verdeutlichen den Unterschied zwischen Grundlagenforschung und ihrer Anwendung an einem System mit vielen individuellen und potenziell einschränkenden Komponenten wie der BALIS-Testumgebung bzw. einem Flugzeug. Sie sollen als Anhaltspunkt dafür dienen, wie eine gezielte Verringerung reversibler Degradation in zukünftigen Luftfahrtsystemen erreicht werden und somit die Leistungsfähigkeit konverterfreier Architekturen im anwendungsrelevanten Langzeitbetrieb verbessert werden kann.

6.1. JRC-Prozedur

Die JRC-Prozedur [24] wurde aufgrund ihrer dokumentierten Wirksamkeit bei der Rückgewinnung von Ladungs- und Massentransportverlusten [25] sowie ihrer verbreiteten Anwendung in der Literatur gewählt, wo sie als “Goldstandard” angesehen und als Referenz genutzt wird. Die Kombination aus fünf aufeinanderfolgenden Schritten – einem H₂-Soak, zwei N₂-Purge-Phasen, einem Luft-Purge und einer Ruhephase – macht sie zu einer abgestimmten Regenerationsabfolge, die verschiedene reversible Degradationsmechanismen adressiert. Während H₂-Soak und Ruhephase auf die Reduktion von PtOx und die Entfernung von Sulfat-Anionen in der Kathode abzielen, dient der Luft-Purge der Entfernung von CO-Kontaminationen. Zusätzlich ermöglicht die nächtliche Ruhephase membranregenerierende Effekte.

Die im Folgenden beschriebenen Schritte der JRC-Regenerationsprozedur basieren auf [24, 25]; deren mögliche Regenerationseffekte sind in TABELLE 6.1 zusammengefasst. Die detaillierten chemischen Reaktionen hinter den Mechanismen können den angegebenen Quellen entnommen werden.

Schritt	Kathode	Anode	Dauer	Angestrebte Regenerationseffekte
(1) H ₂ -Soak	Abschotten	H ₂	10 min nach CV = 0 V	Reduktion von PtOx in der Kathoden-CL und Entfernung von Sulfat-Anionen durch geringe Kathodenpotentiale
(2) N ₂ -Purge	N ₂		10 min	Entfernung von H ₂ und Wasser
(3) Luft-Purge	Luft		30 min	Entfernung von CO-Kontaminationen auf der Anode durch erhöhtes Anodenpotential
(4) Shutdown	Stopp der Gaszufuhr Druck ablassen Zellausgänge öffnen		über Nacht ca. 8 h	Reduktion von PtOx in der Kathoden-CL und Entfernung von Sulfat-Anionen durch geringe Kathodenpotentiale, Regeneration/Hydrierung des Ionomers durch kondensiertes Wasser bei geringen Temperaturen
(5) N ₂ -Purge	N ₂		10 min	Entfernung von Wasser, um Flooding während des Neustarts zu vermeiden

TABELLE 6.1.: Ablauf der JRC-Regenerationsprozedur und regenerative Effekte

(1) — H₂-Soak nach Shutdown

Im ersten Schritt nach dem Shutdown werden die Kathoden Ein- und Auslässe abgesperrt, während die Anode weiterhin mit H₂ versorgt wird [24, 25]. Durch den Verbrauch des verbleibenden O₂ auf Kathoden-Seite, bildet sich eine in-situ-N₂-Atmosphäre¹ und das Kathodenpotential sinkt ab. Dies ermöglicht die Reduktion von PtOx in der Kathoden-Katalysatorschicht sowie das Entfernen von adsorbierten Sulfat-Anionen [15, 17, 26, 27]. Die Reduktion von PtOx trägt zur Rückgewinnung kinetischer Verluste bei, während die Desorption adsorbierter Sulfat-Anionen die ORR-Aktivität an der Kathode verbessert; beide Mechanismen sind besonders im kinetisch dominierten Bereich bei geringen Stromdichten relevant [17, 25]. Da die Zellspannung während des Modul-Shutdowns bereits stark abfällt, wird der H₂-Soak für eine Dauer von weiteren 10 min durchgeführt, nachdem die Zellspannung 0 V erreicht hat [24]. Dies soll gewährleisten, dass ausreichend Zeit für die PtOx-Reduktion vorhanden ist.

(2) — N₂-Purge

Im zweiten Schritt werden beide Elektrodenseiten mit N₂ gespült, um restliche H₂-Mengen und Wasser aus den Zellen zu entfernen [13, 25, 27]. Das Entfernen von restlichem H₂ dient zudem als Sicherheitsmaßnahme, um eine unbeabsichtigte Vermischung von Wasserstoff und Luft beim nachfolgenden Luft-Purge zu vermeiden. Aufgrund einer begrenzten N₂-Versorgung wird der Purge sequenziell durchgeführt: zuerst die Kathode, anschließend die Anode. Um eine Austrocknung der Membran zu vermeiden, wird die Dauer dieser Phase von ursprünglich 30 min auf 10 min herabgesetzt [25].

(3) — Luft-Purge

Der Luft-Purge stellt die aktive Regenerationsmaßnahme für anodische Kontaminationen dar. Während dieser Phase erhöht sich das Anodenpotential auf etwa 1 V, während die Zellspannung bei nahezu 0 V verbleibt [25]. Das erhöhte Anodenpotential ermöglicht die Oxidation und Desorption von CO und anderen Katalysatoroberflächen-Kontaminationen [13, 28, 29]. Mit einer Dauer von 30 min ist diese Phase ausreichend, um die Kontaminationen der Katalysatoroberfläche zu entfernen [13].

¹Bezeichnet eine am Ort (lat. in situ) gebildete N₂-Atmosphäre ohne äußerliches Zutun

(4) — Shutdown und Nacht-Ruhephase

Vorbereitend für die Ruhephase wird die Gaszufuhr gestoppt, der Betriebsdruck abgelassen und die Ausgänge von Anode und Kathode geöffnet. Während der folgenden Abkühlungsphase steigt die relative Luftfeuchte, und es kommt zur Kondensation des während der Betriebsphase erzeugten Produktwassers. Gleichzeitig sinkt die mechanische Spannungslast auf der Membran [13, 23, 25]. Das kondensierte Wasser spielt eine entscheidende Rolle für die Regeneration: Es ermöglicht die Rehydratisierung und Strukturreorganisation des Ionomers und kann kleine Membrandefekte temporär abdichten [30–32]. Typischerweise wird die Ruhephase auf eine Dauer von etwa 8 h angesetzt, da längere Pausen oder mehrtägige Unterbrechungen die regenerierenden Effekte abschwächen können [23].

(5) — N₂-Purge vor Neustart

Vor der Wiederinbetriebnahme folgt im fünften Schritt ein weiterer N₂-Purge, welcher durch das Entfernen von während der Ruhephase akkumuliertem Wasser das Flooding-Risiko beim Systemstart senken soll [33, 34].

6.2. Flüssig-H₂O infolge Temperaturschocks

Die In-Operando Temperaturschock-Prozedur ist eine Kombination aus hochlastiger Betriebsweise mit gleichzeitiger Präsenz von flüssigem Wasser durch gezielte dynamische Absenkung der Stacktemperatur. Das Wirkprinzip dieser Methode setzt auf mehrere gekoppelte Regenerationsmechanismen. Der Betrieb bei Vollast, begünstigt durch eine hohe Stromdichte einerseits die Rückgewinnung von Leistungsverlusten durch CO-Kontaminationen [15] und andererseits die PtOx-Reduktion aufgrund geringer Kathodenpotentiale [14, 15]. Desweiteren maximiert dieser Betriebspunkt die Produktionsrate von Wasser, welches infolge von Kondensation in flüssiger Form eine zentrale Rolle für die Regeneration durch Hydrierung und Strukturreorganisation des Ionomers spielt [35]. Die Relevanz von flüssigem Wasser für die Regeneration von Leistungsverlusten wird in [35] beschrieben. Dort wird gezeigt, dass ein positiver linearer Zusammenhang zwischen der absolut zurückgewonnenen Spannung und der Menge an flüssigem Wasser besteht, die während einer In-Operando Regeneration gebildet wird, insbesondere bei Stromdichten unter 1 A cm^{-2} . Durch den Vergleich von Temperaturabsenkungen mit unterschiedlichen Amplituden und Haltezeiten wird zudem abgeleitet, dass der Regenerationseffekt von der Kondensation des Produktwassers abhängt und mit größerem ΔT sowie längeren Haltezeiten bei niedriger Temperatur zunimmt. Es zeigte sich, dass der Hauptbeitrag zur Regeneration aus der Reduktion des Ladungsübertragungswiderstands stammt, gefolgt von einer Verringerung des Massentransportwiderstands, was wahrscheinlich mit Membranhydratation und der daraus resultierenden strukturellen Reorganisation des Ionomers zusammenhängt [35]. Ein Zusammenhang zwischen Regeneration und flüssigem Wasser wurde außerdem in [13] berichtet. Zusätzlich kann flüssiges Produktwasser Membrandefekte wie Pinholes temporär abdichten [32] wodurch Verluste durch Gasdurchtritt reduziert und die Performance verbessert wird.

Ziel ist es, für Betriebsbedingungen zu sorgen, welche die Kondensation von Produktwasser fördern und damit die während des Betriebs im Stack vorhandene Menge an flüssigem Wasser erhöhen. Da die PS100-Module mit einem internen Bypass im HT-Kühlkreis sowie einer Regelung ausgestattet sind, die eine konstante Einlasstemperatur von 68°C hält, ist eine kontinuierliche und direkte Verstellung der Stacktemperatur im Betrieb nicht realisierbar. Stattdessen wird eine transiente “Temperaturschock”-Strategie durch die Steuerung der Temperatur des in ABBILDUNG 3.4 dargestellten hausseitigen HT-Kühlkreisabschnittes umgesetzt. Durch eine schnelle Absenkung der Kühlmitteltemperatur soll im Stack Kondensation induziert werden, bevor das Bypass-Ventil des internen Regelsystems gegensteuern kann. Diese Strategie wird durch den Anlagenaufbau ermöglicht, da kühlwasserseitig frei einstellbare Sollwerte im Bereich von 20°C bis 65°C verfügbar sind. Der anlagenseitige Temperatursollwert $T_{\text{HT,Out}}$ regelt die angestrebte Einlasstemperatur in die einzelnen Module und dient als repräsentative Führungsgröße für die Temperaturschocks. Die Vorgabe und Änderung des Temperatursollwerts wird manuell durchgeführt.

Vorversuche an A3A4, welche hier nicht weiter diskutiert werden, zeigten die Umsetzbarkeit

dieser Strategie und ermöglichten die Ausarbeitung eines Ablaufprotokolls für die Durchführung der Temperaturschocks. Die Vorversuche zeigten außerdem, dass positive Änderungen der Moduleingangstemperatur und erhöhte Zellspannungsdifferenzen durch flüssiges Produktwasser zu Deratings der Module führen können. Mit beiden Phänomenen ist daher während der Regenerationsprozedur zu rechnen. Die im Folgenden beschriebenen Abschnitte eines einzelnen Temperaturschocks sind in TABELLE 6.2 zusammengefasst und in ABILDUNG 6.1, anhand der Messwerte $T_{HT,Out}$, $T_{HT,Rev}$ und der prozentualen Öffnung des Bypass-Ventils während des Versuchs, grafisch dargestellt.

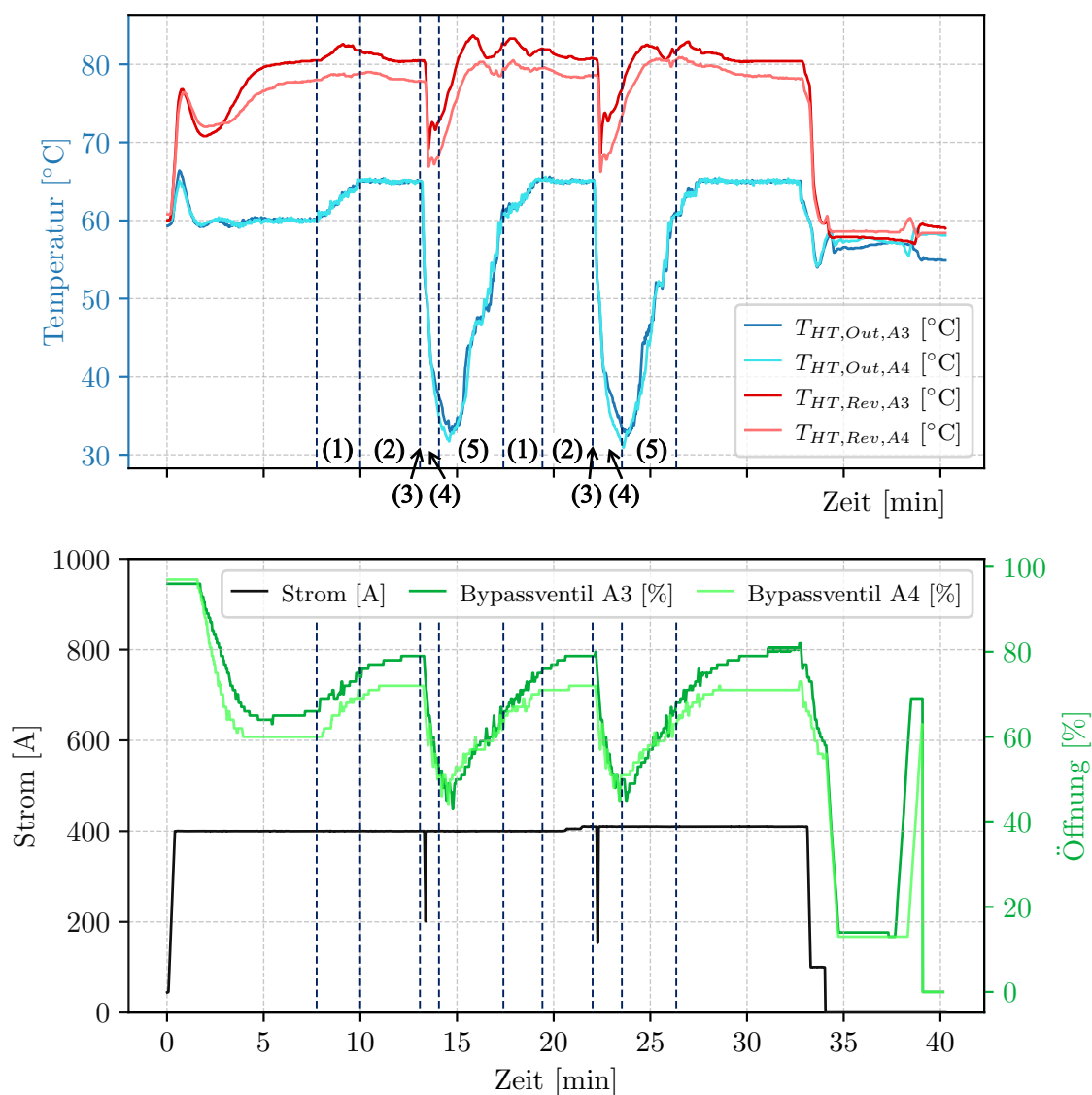


ABBILDUNG 6.1.: Geplanter Ablauf eines Temperaturschock-Zyklus — Darstellung aus einem Vorversuch an A3A4

Abschnitt	$T_{\text{HT,Out,S}}$	$T_{\text{HT,Out,E}}$	Änderung	Details
(0) Vorbereitung	–	–	–	HT-KK der Haustechnik auf 20 °C setzen
(1) Aufheizphase 1	60 °C	65 °C	langsam	$T_{\text{HT,Rev}} < 84\text{ °C}$ um Derating wegen Überhitzung zu meiden
(2) Stabilisierung	65 °C	65 °C	-	Warten bis Bypassventil max. geöffnet, bzw. stab. Betriebspunkt
(3) Temperaturschock	65 °C	20 °C	schlagartig	–
(4) Tiefpunkt abwarten	20 °C	20 °C	-	bis $T_{\text{HT,Rev}}$ nicht weiter sinkt weil Bypassventil schließt
(5) Aufheizphase 2	20 °C	60 °C	langsam	$T_{\text{HT,Rev}} < 84\text{ °C}$ um Derating wegen Überhitzung zu meiden
Wiederholung der Zyklusabfolge (1)–(5) über einen Zeitraum von 1 h, resultierend in 5–7 Temperaturschock-Zyklen				

TABELLE 6.2.: Ablauf eines Temperaturschock-Zyklus

(0) — Vorbereitung

Der hausseitige Kühlkreis des BALIS-Systems wird auf die Zieltemperatur von 20 °C abgesenkt, um nachfolgend einen maximalen Temperaturhub zu erreichen.

(1) — Aufheizphase 1

$T_{\text{HT,Out}}$ wird zunächst von 60 °C auf 65 °C erhöht, damit durch Öffnen des internen Bypass-Ventils mehr frisches Kühlmittel ins Modul gelangt. Dies wird langsam durchgeführt, um ein Derating durch den Übertemperaturschutz möglichst zu vermeiden.

(2) — Stabilisierung

$T_{\text{HT,Out}}$ wird auf hohem Niveau gehalten, bis sich ein stabiler Betriebszustand eingestellt hat und die maximale Öffnung des Bypass-Ventils gegeben ist.

(3) — Temperaturschock

Das Sollwerttemperaturziel des Kühlkreises wird schnellstmöglich von 65 °C auf 20 °C abgesenkt, damit eine maximale Abkühlung des Stacks erreicht wird, bevor das interne Ventilsystem auf die Temperaturänderung reagieren kann.

(4) — Tiefpunkthaltung

$T_{\text{HT,Out}}$ wird auf niedrigem Niveau gehalten, bis die Rücklauftemperatur $T_{\text{HT,Rev}}$ ihr Minimum erreicht hat. Dieses Minimum wird bedingt durch das Schließen des internen Bypass-Ventils und die damit einhergehende Reduktion des externen Kühlflusses. Diese Phase nutzt die maximal verfügbare Zeit bei niedriger Stacktemperatur für die Wasserkondensation. Um die Wartezeit für das erneute Öffnen des Bypass-Ventils bei hohen bzw. normalen Stacktemperaturen zu minimieren, endet diese Phase, sobald $T_{\text{HT,Rev}}$ nicht weiter sinkt.

(5) — Aufheizphase 2

$T_{\text{HT,Out}}$ wird zunächst mit höherem, anschließend mit geringerem Temperaturgradienten auf die Ausgangstemperatur von 60 °C angehoben. Dieses differenzierte Aufheizen beugt weiterem ungewolltem Ventilschließen und Derating-Auslösungen vor.

6.3. Spannungs-Pulse

Die Puls-Regenerationsprozedur zielt auf die Erholung reversibler Leistungsverluste infolge von Kontaminationen der Katalysatoroberfläche ab. Die Anwendung eines dynamischen Spannungsprofils ermöglicht den Zugriff auf mehrere Potenzialbereiche und erlaubt so die gleichzeitige Behandlung verschiedener Kontaminationsmechanismen [15]. In Phasen mit hohem Kathodenpotential (OCV) werden beispielsweise S- und NO_x -Spezies zu Sulfat und Nitrat oxidiert, die in der nachfolgenden Phase bei geringen Zellspannungen gemeinsam mit anderen Schadstoffen wie CO_2 aus CO-Vergiftung und OH^- aus reduziertem PtO_x von der Katalysatoroberfläche desorbiert werden können [15, 36, 37].

Wie in [37] gezeigt wurde, können bereits regelmäßige kurze Spannungsabweichungen auf etwa 0,5 V während des Betriebs die Pt-Oberfläche reaktivieren und damit Leistungsverluste weitgehend rückgängig machen. Variationen der Pulsamplitude zeigen, dass regenerative Effekte bei stärkeren Absenkungen auf niedrigere Zellspannungen zunehmen, während Absenkungen lediglich auf 0,6–0,7 V nur geringe bis vernachlässigbare Verbesserungen bewirken [37]. Der Einfluss der Pulsdauer auf die unmittelbare Leistungsrückgewinnung ist vergleichsweise gering; längere Pulse können jedoch durch erhöhte Wasserbildung positive Effekte über eine verbesserte Membranhydratation entfalten [35].

Die Puls-Prozedur wird vollautomatisch und programmgesteuert als strukturierte Abfolge von Stromstufen durchgeführt, bei der gezielt zwischen Idle-Betrieb, OCV-Haltephase und Maximallast-Pulsphase gewechselt wird. Ein Puls beläuft sich auf eine Gesamtdauer von ca. $3\frac{1}{2}$ min und wird pro Versuchsmesspassage fünfmal wiederholt. Die Abfolge und die Details der einzelnen Abschnitte eines Pulses sind in TABELLE 6.3 aufgeführt, und der entsprechende Stromverlauf ist in ABBILDUNG 6.2 dargestellt.

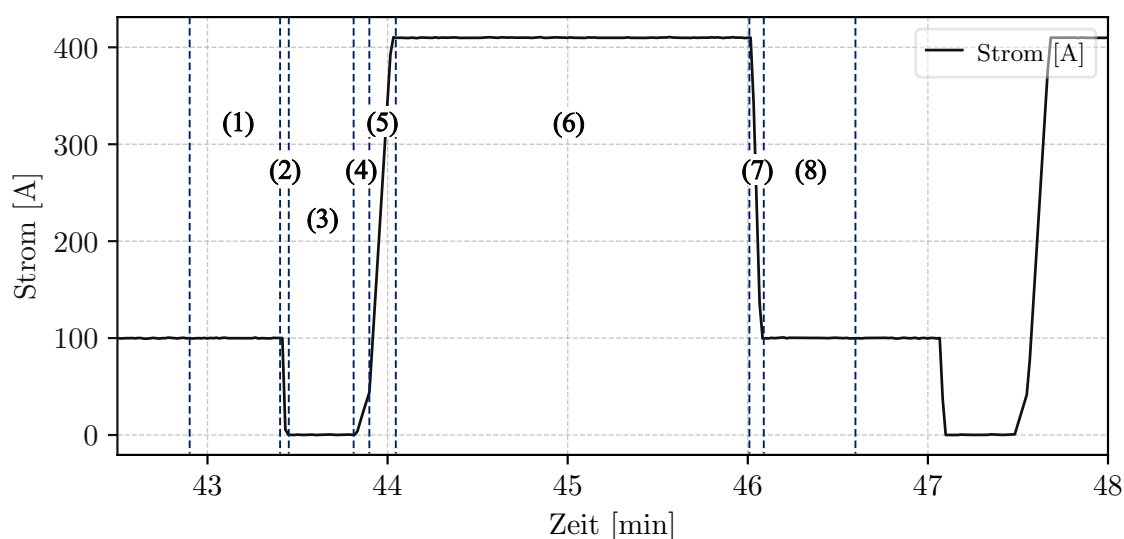


ABBILDUNG 6.2.: Ablauf eines Spannungs-Puls-Zyklus

Abschnitt	I_{Start}	I_{Ende}	Rampe	Dauer	Angestrebte Rege- nerierungseffekte
(1) Idle	100 A	100 A	-	30 s	-
(2) OCV anfahren	100 A	0 A	$-100 \frac{\text{A}}{\text{s}}$	1 s	-
(3) OCV halten	0 A	0 A	-	23,5 s	Hohe Kathodenpoten- tiale: Oxidation von S- und NO_x -Spezies zu Sulfat/Nitrat
(4) Puls-Start	0 A	45 A	$10 \frac{\text{A}}{\text{s}}$	4,5 s	-
(5) Puls-Rampe	45 A	410 A	$50 \frac{\text{A}}{\text{s}}$	7,3 s	-
(6) Puls halten	410 A	410 A	-	120 s	PtO_x -Reduktion; Rückgewinnung bei CO-Vergiftung; Entfernung von Sulfat-Anionen durch niedriges Kathodenpo- tential
(7) Idle anfahren	410 A	100 A	$-100 \frac{\text{A}}{\text{s}}$	3,1 s	-
(8) Idle halten	100 A	100 A	-	30 s	-

TABELLE 6.3.: Abschnitte eines Pulses

(1) | (7) | (8) — Idle-Phasen

Idle-Phasen von 1 min dienen zur zeitlichen Trennung einzelner Pulse. 100 A ist als Idle-Stromniveau gewählt, da es einem stabilen Betriebszustand entspricht, der in früheren Kampagnen identifiziert wurde und bei dem sowohl der Stack als auch die BoP-Komponenten ein effizientes und gut reguliertes Verhalten zeigen.

(2) | (3) — OCV-Phase

In dieser Phase wird durch das hohe Kathodenpotential die Oxidation von Katalysator-Kontaminationen wie S- und NO_x -Spezies zu Sulfat und Nitrat ermöglicht [15, 36]. Der Betrieb unter 40 A unterliegt strengen Zeitbeschränkungen durch die BZ-Steuerung, die solche Bedingungen auf eine Dauer von weniger als 30 s begrenzt. Dieser Zeitrahmen wird bei einer Phasendauer von 23,5 s vollständig ausgenutzt, da sich die Verweildauer unter 40 A mit der vorhergehenden und nachfolgenden Rampe auf 29 s summiert. Somit bleibt 1 s Zeitpuffer bis zum Erreichen der 30 s-Grenze.

(4) | (5) — Puls-Rampe

Die Zerteilung der Rampe von OCV auf Hochlast ergibt sich aus den zulässigen maximalen Rampen der BZ-Module in bestimmten Strombereichen. Durch eine langsame Rampe von $10 \frac{\text{A}}{\text{s}}$ zwischen 0 A und 45 A in Abschnitt (4) werden langsamere Start-Reaktionen beim Verlassen des OCV berücksichtigt. Oberhalb von 45 A, in Abschnitt (5), kann die maximale Rampe von $50 \frac{\text{A}}{\text{s}}$ genutzt werden.

(6) — Puls-Phase

Geringes Kathodenpotential während der Pulse ermöglicht die Desorption der Schadstoffe von der Katalysatoroberfläche und damit die Rückgewinnung von kinetischen Verlusten [15, 37]. Das Pulsstromniveau von 410 A liegt knapp unter der maximal zulässigen Stromstärke, wodurch eine größtmögliche Pulsamplitude und minimale Kathodenpotentiale erreicht werden. Da die Puls-Prozedur in dieser Arbeit nicht als In-Operando-Strategie eingesetzt wird, wurde eine Pulsdauer von 120 s gewählt, um die Wasserbildung zu erhöhen. Diese Wahl ist konsistent mit Berichten über partielle Regeneration bei einzelnen Hochlastpulsen von 2 min [17].

6.4. Spannungs-Sweep

Ziel der Sweep-Prozedur ist es, den Spannungsverlauf eines potenzialgesteuerten Sweeps, wie er in der Literatur häufig zur Regeneration von PEM-Brennstoffzellen eingesetzt wird, bei BALIS — aufgrund von Reglereinschränkungen dort nicht anwendbar — im stromgeführten Betrieb nachzubilden. Sehr geringe Zellspannungen im Bereich von 0,2 V können zur Rückgewinnung kinetischer Verluste führen. Diese Verluste sind auf die Reduktion von oberflächlichem 2D-PtOx und hochstabilem 3D-PtOx [15, 17, 38] sowie auf die erneute Anlagerung abgelöster Platin-Nanopartikel an das Kohlenstoff-Trägermaterial zurückzuführen [38]. Darüber hinaus ermöglicht die Entfernung hydrophiler Oxidgruppen, die durch C-Korrosion auf der Oberfläche des Kohlenstoff-Support-Materials entstehen, die Rückgewinnung von Massentransportverlusten [38]. Da es sich beim Spannungs-Sweep um ein dynamisches Spannungsprofil handelt, das mehrere Potentialbereiche abdeckt, können mit diesem Verfahren auch andere Kontaminationen von der Katalysatoroberfläche entfernt werden [30].

Da im stromgesteuerten Betrieb keine Zellspannungen unter $\sim 0,55$ V erreicht werden können, wird für diese Prozedur eine Variante der in [39] beschriebenen „Lean-Air-Operation“ angewendet. Dieses Verfahren integriert die im JRC-Protokoll in Schritt (1) (H_2 -Soak) beschriebene Regeneration durch O_2 -Unterbrechung in den Betrieb eines laufenden Systems. Die Grundidee der Lean-Air-Operation sieht vor, in Betriebsphasen in einem Stromdichtebereich von $0,037 \text{ A cm}^{-2}$ bis $0,089 \text{ A cm}^{-2}$ einen O_2 -Mangel herbeizuführen; ursprünglich diente dies dazu, einen kontrollierten CV-Abfall zu erzeugen und so die Pt-Oxidation zu mindern. Eine Reihe von Grenzbedingungen, die während des aktiven Protokolls gelten, sorgen dafür, dass schädliche Betriebsbedingungen wie Zellumkehr oder Hotspots infolge des O_2 - Mangels [3] vermieden werden. Innerhalb des oben genannten Stromdichtebereichs wird das stöchiometrische Luftverhältnis verringert, was zu einem Abfall der Zellspannung führt, wenn die Brennstoffverteilung unzureichend ist. Die Obergrenze verhindert Schäden, die durch einen zu schnellen Abfall der Zellspannung entstehen. Die Untergrenze gewährleistet die Robustheit der Brennstoffzelle, indem sichergestellt wird, dass die Sauerstoffverteilung nicht zu ungleichmäßig wird, wenn die erforderliche Leistung wieder ansteigt. Sinkt $\text{CV}_{\min}$ auf unter 0,2 V, wird die Lean-Air-Operation abgebrochen, um die Ausbildung einer inversen Spannung in der Zelle mit $\text{CV}_{\min}$ zu verhindern [39]. Die Betrachtung von $\text{CV}_{\min}$ statt CV_{mean} ist hierbei relevant, da mit einem deutlichen Anstieg der Zellspannungsdifferenz, wie in [39] beschrieben, zu rechnen ist.

Abfolge und Details der im Folgenden beschriebenen Abschnitte der abgeleiteten Sweep-Prozedur sind in TABELLE 6.4 zusammengefasst. Die praktische Umsetzung zum Herbeiführen des O_2 - Mangels an der BALIS-Testanlage erfolgt über eine zusätzlich installierte Klappe in der Kathodenluftzufuhr zur Regulierung der zugeführten Luftmenge sowie durch eingeleitetes N_2 zwischen Klappe und Moduleinlass. Eine detaillierte Beschreibung folgt in ABSCHNITT 7.3.4.

Abschnitt		I_{Start}	I_{Ende}	Rampe	Dauer bzw. Abbruchbe- dingung
(1)	Idle	100 A	100 A	0 A s^{-1}	technische Vorbereitungen abgeschlossen
(2)	30 s-Grenze anfahren	100 A	40 A	-60 A s^{-1}	1 s
(3,1)	O ₂ -Mangel starten	-	-	-	-
(3,2)	30 s-Grenze halten	40 A	40 A	0 A s^{-1}	entweder $CV_{\text{mean}} < 0,4 \text{ V}$ oder $CV_{\text{min}} < 0,3 \text{ V}$
(4)	I_{min} anfahren	40 A	15 A	-25 A s^{-1}	1 s
(5)	I_{min} halten	15 A	15 A	0 A s^{-1}	entweder 27 s oder $CV_{\text{min}} < 0,2 \text{ V}$
(6,1)	O ₂ -Mangel beenden	-	-	-	-
(6,2)	30 s-Grenze anfahren	15 A	40 A	25 A s^{-1}	1 s
(7)	30 s-Grenze halten	40 A	40 A	0 A s^{-1}	bis Zellspannung normali- siert ist
(8)	Idle anfahren	40 A	100 A	30 A s^{-1}	2 s

TABELLE 6.4.: Ablauf eines Sweeps

(1) | (2) — Vorbereitung und Anfahren der 30-Sekunden-Grenze

Idle-Betrieb bei 100 A in Abschnitt (1) dient zur Überbrückung der Wartezeit, bis alle Vorbereitungen an Luftklappe und N₂-Zufuhr abgeschlossen sind. Ist dies der Fall, wird der Strom in Abschnitt (2) auf die Grenze des 30 s-Bereichs abgesenkt. Diese beträgt 40 A und stellt den Betriebspunkt mit minimaler Stromdichte dar, der über einen längeren Zeitraum als 30 s gehalten werden kann, ohne dass die BZ-Steuerung das System abschaltet.

(3) — Oxygen-Starvation und Halten bei 40 A

In Abschnitt (3) wird der O₂-Mangel eingeleitet, während der Strom konstant bei 40 A gehalten wird. Dieser Zustand wird so lange beibehalten, bis der CV-Abfall deutlich fortgeschritten ist und eines der folgenden Kriterien erfüllt ist:

- Mittlere Zellspannung (CV_{mean}) sinkt unter 0,4 V
- Minimale Zellspannung (CV_{min}) sinkt unter 0,3 V

(4) | (5) — Reduktion auf minimalen Strom

Sobald eine der CV-Grenzen erreicht ist, wird der Strom auf 15 A reduziert. Dies entspricht einer Stromdichte von $0,05 \text{ A cm}^{-2}$, die sich innerhalb der in [39] definierten Grenzen für die Lean-Air-Operation befindet. Ziel der Aufteilung in die zwei Stromstufen von 40 A und 15 A ist es, die Verweildauer unterhalb von 0,4 V zu verlängern und zudem die CV-Abfallrate nahe dem kritischen Bereich von 0,2 V abzusenken. Eine langsamere CV-Abfallrate erweist sich nach [39] als wirksamer für die Rückgewinnung der Zelleistung, was wahrscheinlich auf

die längere Exposition gegenüber einer reduzierenden Atmosphäre zurückzuführen ist. Die Grenzwerte von 0,4 V (CV_{mean}) und 0,3 V (CV_{min}) für die Unterschreitung der 30 s-Grenze wurden gewählt, da die Reduktion von schwer entfernbaren PtOx-Spezies wie PtO an der Kathodenoberfläche erst bei Potentialen unterhalb von 0,4 V erfolgt [40]. Abzüglich der Zeit für Rampen und 1 s Puffer verbleiben maximal 27 s für das Halten bei 15 A, bevor der Sweep beendet wird. Alternativ wird der Sweep auch beendet, wenn der Grenzwert für die minimale Zellspannung von 0,2 V unterschritten wird.

(6) — Wiederherstellung der O₂-Versorgung und Anfahren der 30-Sekunden-Grenze

Ist der Sweep beendet, wird die O₂-Versorgung schnellstmöglich durch Öffnen der Luftklappe und Stoppen der N₂-Zufuhr wiederhergestellt, bevor der Strom auf 40 A angehoben wird, um einen weiteren Abfall der Zellspannung zu vermeiden.

(7) | (8) — Halten bei 40 A und Rückkehr zum Idle-Betrieb

Bevor zum Idle-Betrieb bei 100 A zurückgekehrt wird, wird auf dem Stromniveau von 40 A gewartet, bis sich in allen Zellen wieder eine ausreichende und homogene O₂-Versorgung eingestellt hat und sich die Zellspannungen normalisiert haben.

7. Experimentelle Durchführung der Regenerationsprozeduren

7.1. Zuordnung der Regenerationsprozeduren

Bezüglich der Zuordnung der Regenerationsprozeduren zu den Strings wurden vor der Durchführung die folgenden Überlegungen angestellt. Abbildungen der hier erwähnten Polarisationskurven aller Strings und einzelner Module sind in ABSCHNITT A.3.2 aufgeführt.

Für die stromgeführten Regenerationsprozeduren (PULS und flüssig-H₂O) kommen die Strings D1D2 und B1B2 infrage, da die Module dieser Strings ähnliche Leistungswerte aufweisen und somit beide eher gleiche Zellspannungen sehen. Zwischen diesen beiden wurde D1D2 aufgrund geringerer Zellspannungsdifferenzen für die Puls-Regenerationsprozedur ausgewählt, um die Chance auf einen Abbruch der Prozedur infolge ansteigender Zellspannungsdifferenzen durch starke Transienten zu verringern. B1B2 wurde demnach für die flüssig-H₂O-Regenerationsprozedur ausgewählt.

Die Zuteilung der verbleibenden zwei Strings entschied sich aufgrund vorhandener Pinholes bei einem der Module von String A1A2. Pinholes könnten zu einem zu schnellen Absinken der Zellspannung führen und so während der Durchführung eines Sweeps ein frühzeitiges Erfüllen der Abbruchbedingung begünstigen. Dementsprechend wird A1A2 für die JRC-Regenerationsprozedur und C1C2 für die Sweep-Regenerationsprozedur verwendet.

7.2. Übergeordnete Struktur des Versuchablaufs

Die Regenerationsprozeduren flüssig-H₂O, PULS und SWEEP sind nicht isoliert durchzuführen, sondern in einen auf [38] basierenden übergeordneten Loop-Ablauf eingebettet, welcher in Abbildung 7.1 dargestellt ist. Zu Beginn und zwischen den Regenerationsdurchläufen erfolgt eine Performance-Charakterisierung, um die Entwicklung der Performance im Verlauf der Durchführung zu beobachten. Dies ermöglicht es, die Regenerationsprozeduren zu beenden, wenn keine weitere Verbesserung oder eine Verschlechterung der Performance festgestellt wird. Jede Prozedur wird jedoch mindestens zweimal durchgeführt. Durch Anwendung dieses Ablaufs wird die für Tests verfügbare Zeit sowie der H₂-Vorrat effizienter genutzt. Zusätzlich kann so das mögliche Auftreten temporärer Erholungs- oder Degradationseffekte untersucht bzw. dokumentiert werden.

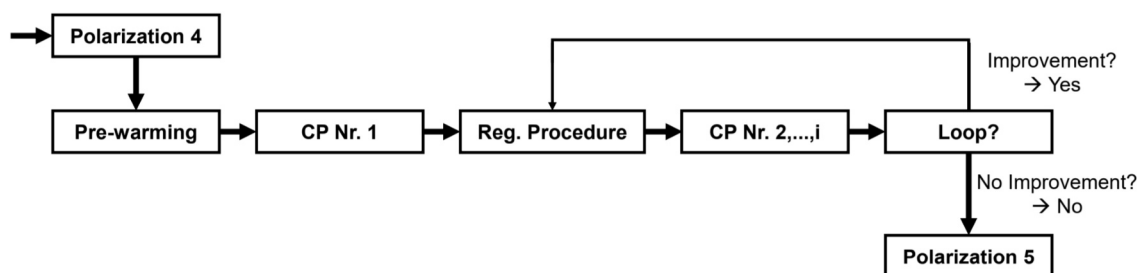


ABBILDUNG 7.1.: Übergeordnete Struktur des Versuchablaufs

Warmfahren der Module

Vor Beginn der Regenerationsprozeduren werden die Module bei 100 A über ca. 12 min standardmäßig warmgefahren. So wird einerseits für eine gleiche Ausgangssituation für alle vier Regenerationsprozeduren gesorgt und andererseits werden relevante bzw. vorteilhafte Betriebszustände für die Regenerationsprozeduren erreicht. Für das JRC-Verfahren ist ein warmes System wichtig, damit das Kondensieren von Produktwasser infolge eines Abkühlens während der Ruhephase ermöglicht wird. Für die flüssig-H₂O- und Puls-Prozedur ist ein warmes System wichtig, damit die Module in Bereitschaft für maximale Lastbereiche und Rampen sind. Während der Sweep-Prozedur könnte ein warmes System vorteilhaft sein, damit mehr Produktwasser in gasförmiger Form vorliegt, um so die ohnehin schon auftretende inhomogene Reaktantenverteilung nicht weiter zu verstärken.

Übergangsphasen bei 100A

Für Übergangsphasen zwischen verschiedenen Abschnitten der Prozeduren wurde der Betriebspunkt bei 100 A gewählt, da sich in vergangenen Untersuchungen gezeigt hat, dass sich Zellchemie und BoP-Komponenten hier in einem stabilen Zustand befinden.

UI-Checkpoints

Die Performance-Charakterisierung, welche beim Durchlaufen des Regenerationsloops mehrfach durchgeführt werden soll, ist an der BALIS-Testanlage aufgrund der technischen Möglichkeiten und der Größe des Teststands nicht in der Form einer quasi-statischen UI-Messung umsetzbar, wie sie in [38] beschrieben ist. Stattdessen werden zwei statische Messungen bei den Betriebspunkten 100 A und 400 A nach der in ABSCHNITT 3.2.1 beschriebenen Methodik durchgeführt.

7.3. Durchführung

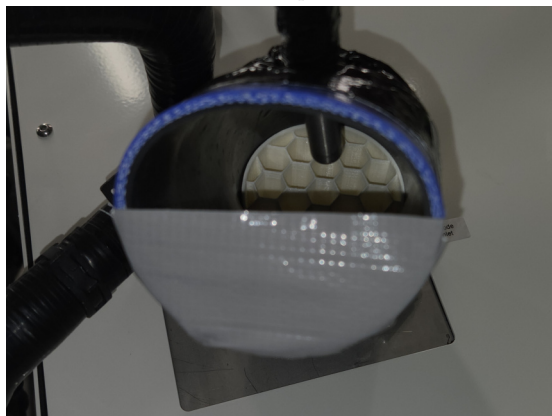
7.3.1. JRC-Prozedur

Umbauten und Erweiterungen

Die für den N₂-Purge in Schritt (2) und (5) erforderliche zusätzliche N₂-Versorgung der Kathode wird über den N₂-Anschluss des benachbarten Strings A3A4 realisiert. Das hierfür genutzte Adapterstück ist in ABBILDUNGEN 7.2a und 7.2b abgebildet. Aufgrund des Druckunterschieds zwischen N₂-Auslass und Kathodeneinlass ist das Adapterstück einseitig zur Umgebung offen. So kann überschüssiges N₂ entweichen, und es wird verhindert, dass sich am Kathodeneinlass ein Überdruck aufbaut.



(a) Anschluss der N₂-Versorgung von A3A4 an den Kathodeneinlass mittels Adapterstück



(b) Detailsicht des Adapterstücks am Kathodeneinlass



(c) Anschluss der synthetischen Luft aus Druckflaschen an den Anodeneinlass

ABBILDUNG 7.2.: Umbauten zur Durchführung der JRC-Regeneration

Der erforderliche Druck von 3–6 bar am Anodeneinlass, zur Überwindung des dahinterliegenden internen Druckminderers, macht es nicht möglich, die Anode mit der gleichen, auf dem Dach gefilterten Kathodenluft zu versorgen. Daher wird die Anode während des Luft-Purges in Schritt (3) mit synthetischer Luft aus Druckflaschen versorgt. Der Aufbau ist in ABBILDUNG 7.2c dargestellt. Ein weiterer Druckminderer am Auslass der Druckflasche

vermeidet Schäden durch Überdruck und gewährleistet eine konstante Luftversorgung.

Versuchsablauf

Der Ablauf der Durchführung, die Dauer der einzelnen Abschnitte und Details sind in TABELLE 7.1 aufgelistet. ABBILDUNG 7.3 zeigt die Messwerte der mittleren, minimalen und maximalen Zellspannung, des Kathodenmassenstroms, des Anodeneinlassdruckes und des Stroms während der Durchführung. Die in TABELLE 7.1 aufgeführten Abschnitte sind in ABBILDUNG 7.3 eingezeichnet.

Schritt	Dauer	Details
(0.1) Start & Warmfahren	17 min	Warmfahren bei 100A und 400A
(0.2) Shutdown	6 min	Standard Abschaltvorgang der BZ-Module
(1) H ₂ -Soak	10 min	Module in Service-Mode, N ₂ -Betriebsventile öffnen
(U1) Umbau	10 min	2 s N ₂ -Purge für Arbeitssicherheit, Anoden-Schlauch von A3A4 als N ₂ -Quelle mittels Adapter an Kathode
(2) N ₂ -Purge	3 min	Nach 2 min Abbruch des simultanen Spülens wegen unzureichender N ₂ -Versorgung der Anode. Dann Umstellung auf seriellles Spülen.
(2.1) N ₂ -Purge Kathode	10 min	Rückbau der Kathodenzuluft, Anschluss synthetischer Luft an die Anode.
(2.2) N ₂ -Purge Anode	10 min	
(U2) Umbau	12 min	
(3.1) Luft-Purge	27 min	Wechsel zur vollen Gasflasche
(U3) Umbau	8 min	
(3.2) Luft-Purge	5 min	
(4) Ruhephase	14 h	2 s Anoden-Purge für Druckabgleich mit Umgebung, dann Ruhe von 19:25–10:15 Uhr am Folgetag
	50 min	
(U4) Umbau		Anoden-Schlauch von A3A4 als N ₂ -Quelle mittels Adapter an die Kathode
(5.1) N ₂ -Purge Kathode	8 min	Rückbau der Anschlüsse zu Betriebskonfiguration
(5.2) N ₂ -Purge Anode	10 min	
(U5) Umbau	-	
Gesamtdauer:	2 h 16 min	(exkl. 14 h 50 min Ruhephase)

TABELLE 7.1.: Ablauf der JRC-Regenerationsprozedur

Der drastische Abfall der Zellspannung in Abschnitt (0.2) erfolgte während der Shutdown-Prozedur der Module, was nicht vermeidbar war. Dem Umstand geschuldet, dass die N₂-Versorgung des gesamten Testfelds über eine geteilte Leitung erfolgt, welche sich erst kurz vor den Modulen aufteilt, stellte sich die N₂-Versorgung während der Durchführung als

unzureichend dar. Durch das offene Ende des Adapterstücks und den damit einhergehenden Druckabfall in der Leitung reichte der Druck zum Überwinden des Druckminderers am Anodeneinlass nicht aus. Infolgedessen wurde ein serieller statt eines parallelen Purses durchgeführt. Zuerst wurde die Kathode für 10 min mit N_2 gespült und anschließend die Anode für 10 min. Schritt (5) wurde gleichermaßen angepasst. Der Verlauf des gemessenen Eingangsdrucks an der Anode und des Kathodenmassenstroms zeigt den seriellen Ablauf deutlich.

Bewertung der Durchführung bzw. Umsetzung & Verbesserungsvorschläge

Die Durchführung der JRC-Prozedur erwies sich als aufwändig. Während der Versuche traten insbesondere Einschränkungen bei der N_2 -Versorgung auf, sodass der Ablauf mehrfach angepasst werden musste. Das Fehlen sauberer, gefilterter Druckluft hat den Aufwand deutlich erhöht; kurzfristig wurde dies durch den Einsatz synthetischer Luft aus Druckflaschen kompensiert. Die manuellen Umbauten zwischen den einzelnen Versuchsschritten erforderten den Einsatz mehrerer technischer Mitarbeiter und verlängerten die benötigte Versuchszeit um etwa 45 min. Insgesamt zeigt die Erfahrung, dass die gleichzeitige Anwendung der JRC-Prozedur an allen Modulen ohne umfangreiche Erweiterungen der Anlageninfrastruktur nicht praktikabel ist; andernfalls bleibt die Prozedur nur für einzelne Module mit erheblichem personellem und zeitlichem Mehraufwand realisierbar.

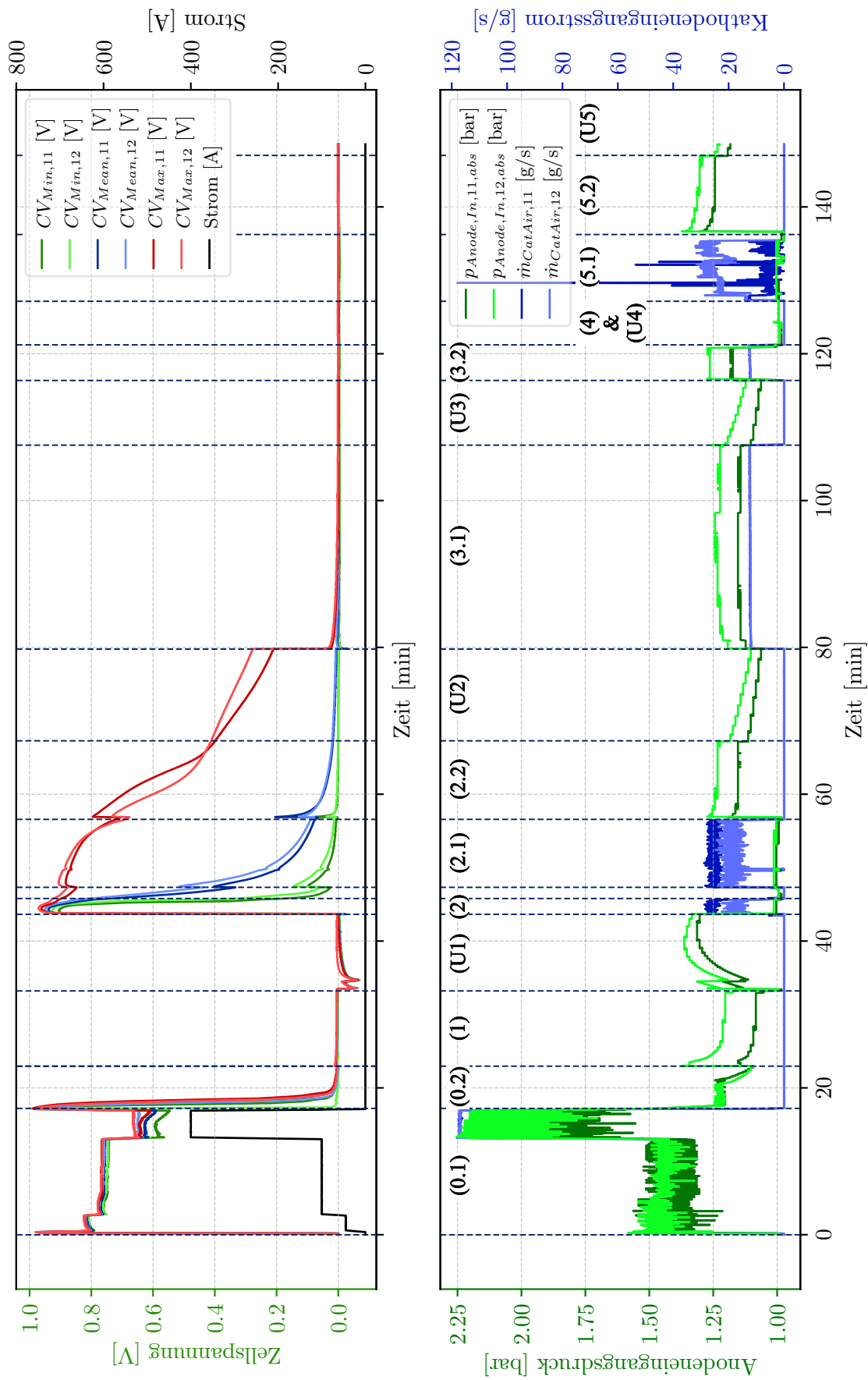


ABBILDUNG 7.3.: Betriebsparameter während der Durchführung der JRC-Regenerationsprozedur

7.3.2. Flüssig-H₂O infolge Temperaturschocks

Vorbereitung

Abgesehen von den Vorversuchen beschränkten sich die Vorbereitungen für die Durchführung der flüssig-H₂O-Prozedur auf das Absenken der Haustechnik-KK-Temperatur auf 20 °C.

Versuchsablauf

Der exakte Ablauf der Durchführung, die erfassten Werte der UI-Checkpoints, die Dauer der einzelnen Abschnitte und Details sind in TABELLE 7.2 aufgelistet. ABBILDUNG 7.4 zeigt die Temperaturen des HT-KK am Einlass und Auslass des Moduls, die prozentuale Öffnung des Bypass-Ventils sowie die Stromstärke während der Durchführung. Die in TABELLE 7.2 aufgeführten Abschnitte sind in ABBILDUNG 7.4 ebenfalls eingezeichnet, sodass die zugehörigen Parameterverläufe ersichtlich sind.

	Schritt	Dauer	Details
(0)	Start & Warmfahren	15 min	AMBER-Warmup-Testcard
(CP1)	UI-Checkpoint	19 min	552,77 V 676,78 V
(REG1)	410 A-Temp-Drop-Zyklen	60 min	Stabilisierung und Normalisierung der HT-KK-Temperaturen vor UI-CP
(P1)	Warten	10 min	
(CP2)	UI-Checkpoint	19 min	535,61 V 673,30 V
(P2)	Mittagspause	23 min	Alarm-SD der Module vmtl. wegen CV-Differenz
(REG2.1)	410 A-Temp-Drop-Zyklen	20 min	
(ERROR)	Start-up-Versuche	32 min	Drei Startversuche (in 6 min) direkt nach Shutdown fehlgeschlagen, 10 min warten, zwei Startversuche (in 4 min) fehlgeschlagen, 10 min warten, zweiter Startversuch (in 2 min) erfolgreich
(REG2.2)	410 A-Temp-Drop-Zyklen	36 min	Fortsetzung der Temp-Drop-Zyklen
(P3)	Warten	7 min	Stabilisierung und Normalisierung der HT-KK-Temperaturen vor UI-CP
(CP3)	UI-Checkpoint	19 min	526,55 V 669,91 V
(SD)	Shutdown	7 min	Ende des Versuchs, Herunterfahren der Module, Abkühlen lassen um erzeugtes Wasser zu verflüssigen
Gesamtdauer:		4 h 4 min	(exkl. 23 min Mittagspause)

TABELLE 7.2.: Durchführung der flüssig-H₂O-Regenerationsprozedur

Trotz der Planung, die Temp-Drop-Zyklen so zu gestalten, dass Deratings vermieden werden, war dies im Verlauf des Versuchs nicht möglich, wie anhand des inkonsistenten Stromverlaufs deutlich wird. Abgesehen davon verlief der erste Regenerationsdurchlauf wie geplant. Nach ca. 20 min des zweiten Durchlaufs kam es, vermutlich infolge ansteigender Zellspannungsdifferenzen durch die Anwesenheit von flüssigem Wasser, zu einem Alarm-Shutdown der Module. Daraufhin folgten mehrere misslungene Startversuche und Wartephase, um dem angestauten Wasserbett Zeit zum Abfließen zu geben, bevor die Module wieder erfolgreich gestartet werden konnten. Die Prozedur wurde mit der verbliebenen Restzeit zum Zeitpunkt des SD fortgeführt.

Bewertung der Durchführung bzw. Umsetzung & Verbesserungsvorschläge

Die manuelle Steuerung der Haustechnik-KK-Temperaturen über die Tastatur in kurzen Abständen erwies sich als aufwendig und fehleranfällig, insbesondere über längere Zeiträume; eine Automatisierung wäre deshalb empfehlenswert, um die Durchführung zu erleichtern und zuverlässiger zu gestalten. Unterschiede zwischen den Modulen führten zu abweichenden HT-Ausgangstemperaturen bei gleicher Eingangstemperatur. Aus diesem Grund empfiehlt sich eine individuelle Regelung der Eingangstemperaturen beziehungsweise eine separate Steuerung der HT-Ausgänge beider KK, um Temperaturdifferenzen zwischen den Modulen auszugleichen und gleiche Betriebsbedingungen sicherzustellen. Idealerweise sollte die Regelung über das Bypassventil zentral erfolgen und nicht von den Modulen selbst gesteuert werden.

Das Auftreten von Shutdowns und misslungenen Startversuchen infolge von Zellspannungsdifferenzen deutet darauf hin, dass während der Prozedur deutlich mehr flüssiges Wasser in den Zellen vorhanden war als im Normalbetrieb. Der Verlauf der Zellspannungen während der Startversuche legt nahe, dass einzelne Zellen durch das vorhandene Wasser für die Reaktionsgase teilweise oder vollständig blockiert waren. Damit war die Prozedur im Hinblick auf das Ziel, mehr flüssiges Wasser in den Zellen zu erzeugen, erfolgreich. Gleichzeitig verschlechterte sich die erfasste Leistung an den UI-Checkpoints deutlich: Zwischen CP1 und CP2 wurde ein Leistungsabfall von etwa 6,9 kW bei 400 A ($\approx 3,1\%$) und rund 350 W bei 100 A ($\approx 0,5\%$) beobachtet. Ein Vergleich mit ABBILDUNG 5.1 legt nahe, dass dieser Einbruch auf einen Anstieg der ohmschen und/oder der Massentransportverluste zurückzuführen ist; letzteres wäre konsistent mit der Anwesenheit von flüssigem Wasser.

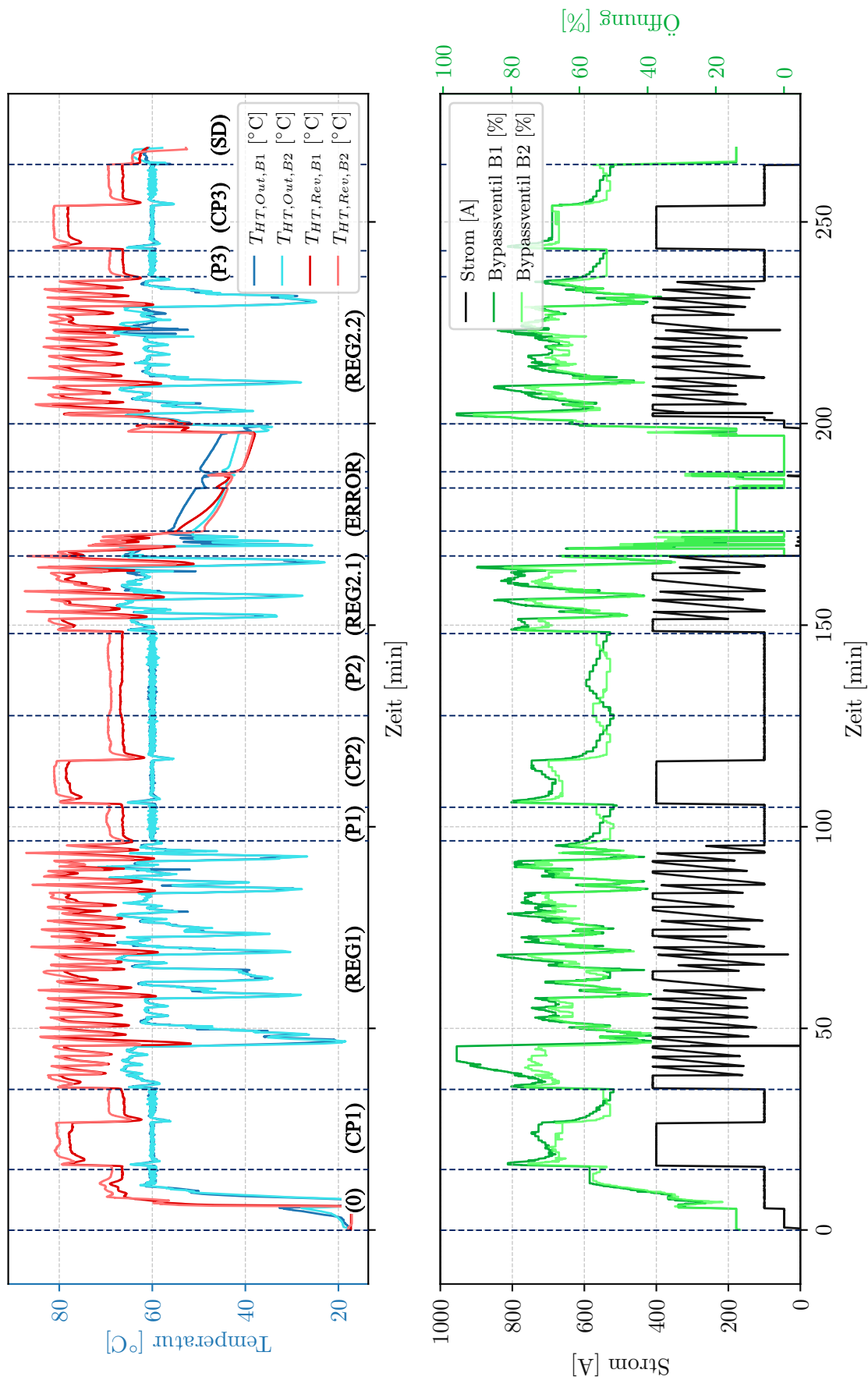


ABBILDUNG 7.4.: HT-KK-Temperaturen während der flüssig-H₂O-TEMP Regenerationsprozedur

7.3.3. Spannungspulse

Vorbereitung

Es mussten für die Durchführung keinerlei Vorbereitungen getroffen werden, bis auf das Erstellen des automatisierten Programmablaufs.

Versuchsablauf

Der Ablauf der Durchführung, die erfassten Werte der UI-Checkpoints, die Dauer der einzelnen Abschnitte und Details sind in TABELLE 7.3 aufgelistet. ABBILDUNG 7.5 zeigt die mittleren Zellspannungen, Zellspannungsdifferenzen und den Stromverlauf während der Durchführung. Die in TABELLE 7.3 aufgeführten Abschnitte sind in ABBILDUNG 7.5 ebenfalls eingezeichnet, sodass die zugehörigen Parameterverläufe ersichtlich sind.

	Schritt	Dauer	Details
(0)	Start & Warmfahren	16 min	AMBER-Warmup-Testcard
(CP1)	UI-Checkpoint	19 min	548,81 V 679,65 V
(REG1)	Puls-Zyklen	18 min 30 s	5 sukzessive Puls-Abläufe
(CP2)	UI-Checkpoint	19 min	540,27 V 676,88 V
(REG2)	Puls-Zyklen	18 min 30 s	5 sukzessive Puls-Abläufe
(CP3)	UI-Checkpoint	19 min	536,56 V 675,35 V
(SD)	Shutdown	6 min	Ende des Versuchs, Herunterfahren der Module
Gesamtdauer:		1 h 56 min	

TABELLE 7.3.: Durchführung der Puls-Regenerationsprozedur

Es kam während der Durchführung zu keinen unvorhergesehenen Ereignissen. Während der starken Transienten und zu Beginn der Verweildauer bei 410 A kam es wie erwartet zu sehr hohen grenzwertnahen Zellspannungsdifferenzen, die jedoch zu keinem Zeitpunkt zu Derating oder einem Abweichen vom Programmplan führten. Die UI-Checkpoints zeigten einen leichten, aber stetigen Abfall der Leistung über die Durchführung hinweg.

Bewertung der Durchführung bzw. Umsetzung & Verbesserungsvorschläge

Sowohl Vorbereitung als auch Durchführung sind mit sehr geringem Aufwand verbunden. Die zur Durchführung benötigte Zeitspanne für die Prozedur ist mit ca. 2 Stunden vergleichsweise kurz.

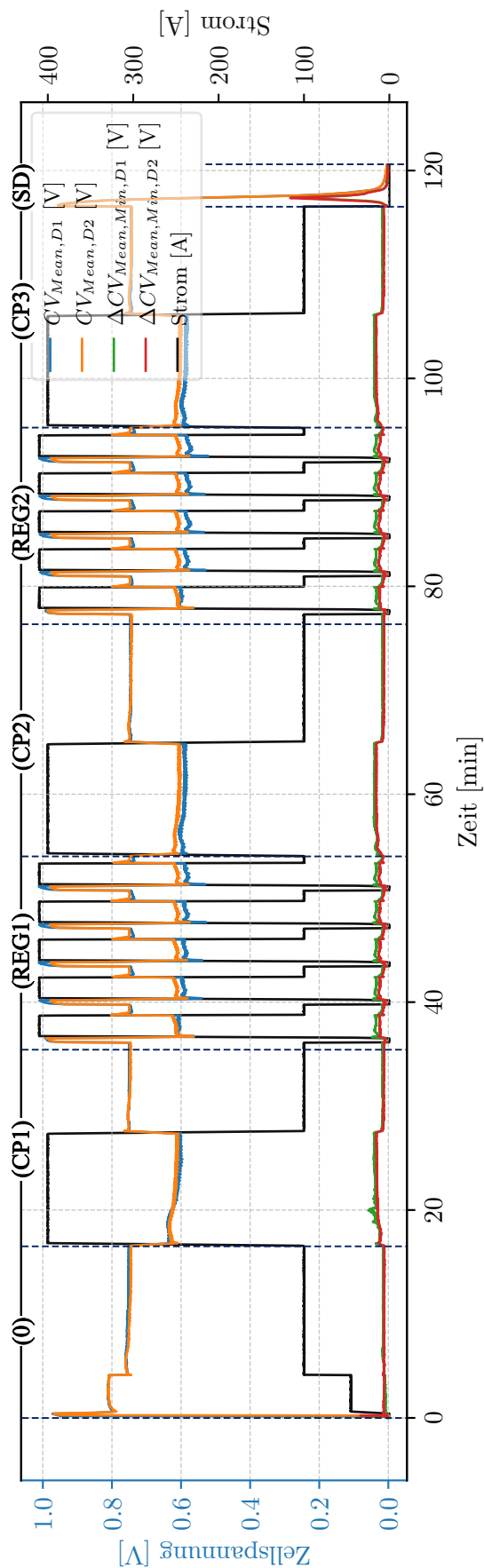


ABBILDUNG 7.5.: Gemessene Betriebsparameter während der Durchführung der Puls-Regenerationsprozedur

7.3.4. Spannungs-Sweep

Vorbereitung

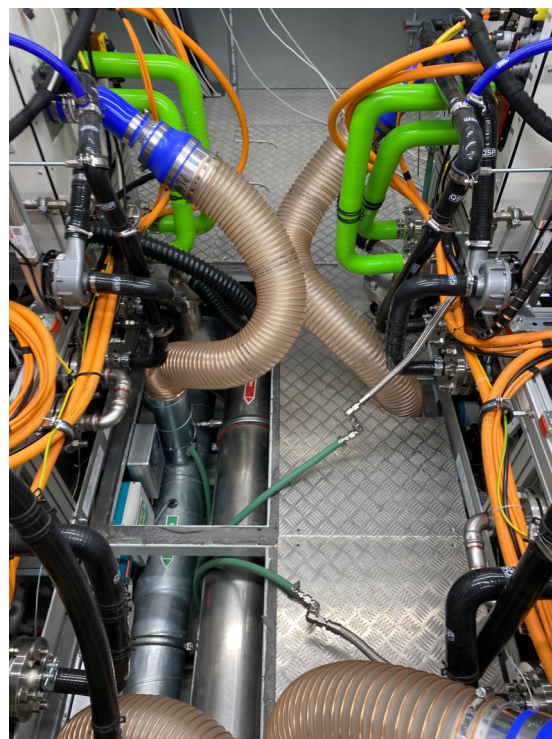
Die Vorbereitungen für die Sweep-Regenerationsprozedur umfassten zunächst einige Vorversuche, welche dazu dienten, eine Möglichkeit zu finden, einen kontrollierten Sauerstoffmangel herbeizuführen. Eine Einschränkung der Kompressorleistung durch die externen Netzteile scheiterte aufgrund der modulinternen Steuerung, und das Absenken der O_2 -Konzentration in der Kathodenzuluft durch Einleiten von Stickstoff allein reichte nicht aus, um Mangelerscheinungen herbeizuführen. Letztendlich erwies sich die Kombination aus einer lokalen Schiebeklappe zur Blockade der Kathodenluft und der Einleitung von N_2 als einzige Methode, um den gewünschten O_2 -Mangel herbeizuführen.

Das gefertigte Zwischenstück für die Rohrleitung der Kathodenzuluft, welches mit Schiebeklappe und N_2 -Einleitung ausgestattet ist, ist in ABBILDUNG 7.6a in geöffneter Position dargestellt. Die Einleitung von N_2 erfolgt über den N_2 -Anschluss des benachbarten Strings B1B2, wie in ABBILDUNG 7.6b zu sehen ist. Die Menge an zugeleitetem N_2 wird manuell über den zugehörigen Druckminderer am N_2 -Panel geregelt.

Die Vorbereitungen umfassten außerdem das Einprogrammieren der Grenzwerte und Abbruchbedingungen, welche zum Schutz der Module vor zu geringen Zellspannungen notwendig sind.



(a) Installierte Schiebeklappe zur Blockade der Kathodenluft



(b) Anschluss der N_2 -Leitung von B1B2 an Kathodenzuluft oberhalb der Schiebeklappe

ABBILDUNG 7.6.: Installationen zum Herbeiführen von Sauerstoffmangel

Versuchsablauf

Der exakte Ablauf der Durchführung, die erfassten Werte der UI-Checkpoints, die Dauer der einzelnen Abschnitte und Details sind in TABELLE 7.4 aufgelistet. ABBILDUNG 7.7 zeigt die minimale, mittlere und maximale Zellspannung, die Kompressorleistung und den Stromverlauf während der Durchführung. Die in TABELLE 7.4 aufgeführten Abschnitte sind in ABBILDUNG 7.7 ebenfalls eingezeichnet, sodass die zugehörigen Parameterverläufe ersichtlich sind.

Zu Beginn des Versuchs wurde festgestellt, dass der Sauerstoffbedarf bei 40 A nicht ausreichend hoch ist, um die Zellen bei verbleibendem Restsauerstoffgehalt in einen Mangelzustand zu versetzen. Außerdem trat ein bis dahin unbekanntes Zeitlimit für die Verweildauer bei 40 A auf. Daher wurde die Stromstärke zunächst auf 60 A erhöht.

Bei Versuchen mit höherer Stromstärke stellte sich das Gegenwirken des Kompressors als Problem heraus. Die aufgezeichneten Betriebsparameter zeigen die unmittelbare Reaktion des Kompressors auf ein Abfallen der Zellspannungen. Auch durch erneutes Anheben der Stromstärke konnte ein Absinken der Zellspannungen in den Zielbereich von 0,4 V nicht erreicht werden. Die einprogrammierten Grenzwerte und Sicherheitsbedingungen wurden daher nie ausgelöst.

Die individuellen Versuche bei verschiedenen Einstellungen, wie beispielsweise stoßhaftes Zuführen von N_2 , komemn dem Zielbereich näher, reduktiren jedoch jedes Mal in einem Shutdown der Module. Der Verlauf der aufgezeichneten Betriebsparameter des erfolgreichsten Versuchs (Abschnitt (7)) ist in ABBILDUNG 7.8 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die minimalen Zellspannungen zwar deutlich abgesunken sind, aber nicht in den Zielbereich von 0,4 V. Außerdem ist das zyklische Verhalten von Kompressorleistung und Zellspannung zu sehen. Dieser Ablauf aus absinkender Zellspannung infolge von O_2 -Mangel und anschließendem Anstieg der Kompressorleistung erfolgte circa dreimal pro Minute.

Die gemessene Leistung an den UI-Checkpoints zeigt einen stetigen Abfall der Leistung über die Durchführung hinweg. Infolge der letzten Versuche bei 100 A mit hohem N_2 -Druck kam es zu einem Shutdown der Module, wonach sich die Module nicht mehr starten ließen. Erst am nächsten Tag gelang der Neustart wieder.

	I_{ESS1}	Kl.%-zu	p_{N_2} Modus	Dauer	Details
(0)	Warmfahren durch vorherigen Versuch			-	Abbruch wegen Fehler in TST
(CP1)	UI-Checkpoint 1			19 min	528,78 V 677,75 V
(1)	40 A	100%	3-4,2 bar stat	9 min 30 s	40 A-Zeitlimit entdeckt
(SD1)		Shutdown & Neustart		4 min 30 s	
(2.1)	60 A	100%	5,5-6 bar stat	5 min	
(2.2)	60 A	100%	6 bar puls	5 min	
(CP2)	UI-Checkpoint 2			19 min	524,45 V 676,66 V
(3.1)	100 A	100%	3-4,5 bar stat	11 min	HV-limit auf 8-5 A
(3.2)	100 A	100%	3-4,5 bar stat	3 min	
(SD2)		Shutdown & Neustart		6 min	
(4.1)	100 A	100%	3,5-5,75 bar stat	10 min	
(4.2)	100 A	100%	7-8 bar puls	8 min	Druckminderer-Mutter
(SD3)		Shutdown & Neustart		4 min 30 s	
(5)	40 A	100%	4-4,5 bar stat	2 min	
(SD4)		Shutdown & Neustart		3 min 30 s	
(6.1)	60 A	100%	3,5-7 bar stat	10 min 30 s	40 A-Zeitlimit vergessen
(6.2)	60 A	100%	9,5-11 bar puls	3 min	
(6.3)	60 A	100%	11 bar puls	30 s	
(SD5)		Shutdown & Neustart		4 min	
(7)	100 A	100%	3-6 bar stat	13 min 30 s	mean- & min-Rekord
(SD6)		Shutdown & Neustart		11 min 30 s	CV _{diff} lange hoch, weil CV _{min5} niedrig
(CP3)	UI-Checkpoint 3			19 min	520,86 V 676,32 V
(8)	100 A	100%	7-8,5 bar puls	5 min	Variation der Öffnungsgeschw. des Ventils
(SD7)		Shutdown & Neustart		3 min 30 s	
(9)	100 A	100%	7-7,75 bar puls	2 min	
(SD8)		Shutdown & Neustart		3 min	
(10)	100 A	100%	3,5-5,75 bar stat	6 min 30 s	12 vergebliche Startversuche
(SD9)		Shutdown & Neustart		25 min 30 s	
(-)	Nachtruhe			13 h 6 min	20:12 Uhr - 09:18 Uhr
(11)	Start & Warmfahren			23 min	Derating bei Rampe Langsam zu 400A um Derating zu vermeiden
(CP4.1)	UI-Checkpoint 4 - Versuch			6 min	
(CP4.2)	UI-Checkpoint 4 - Manuell			18 min 30 s	
(CP4.3)	UI-Checkpoint 4			19 min	505,54 V 673,49 V
Gesamtdauer:				1 h 56 min	(exkl. 13 h 6 min Nacht)

TABELLE 7.4.: Ablauf der Sweep-Regeneration – Abschnitte, Einstellungen und Ereignisse

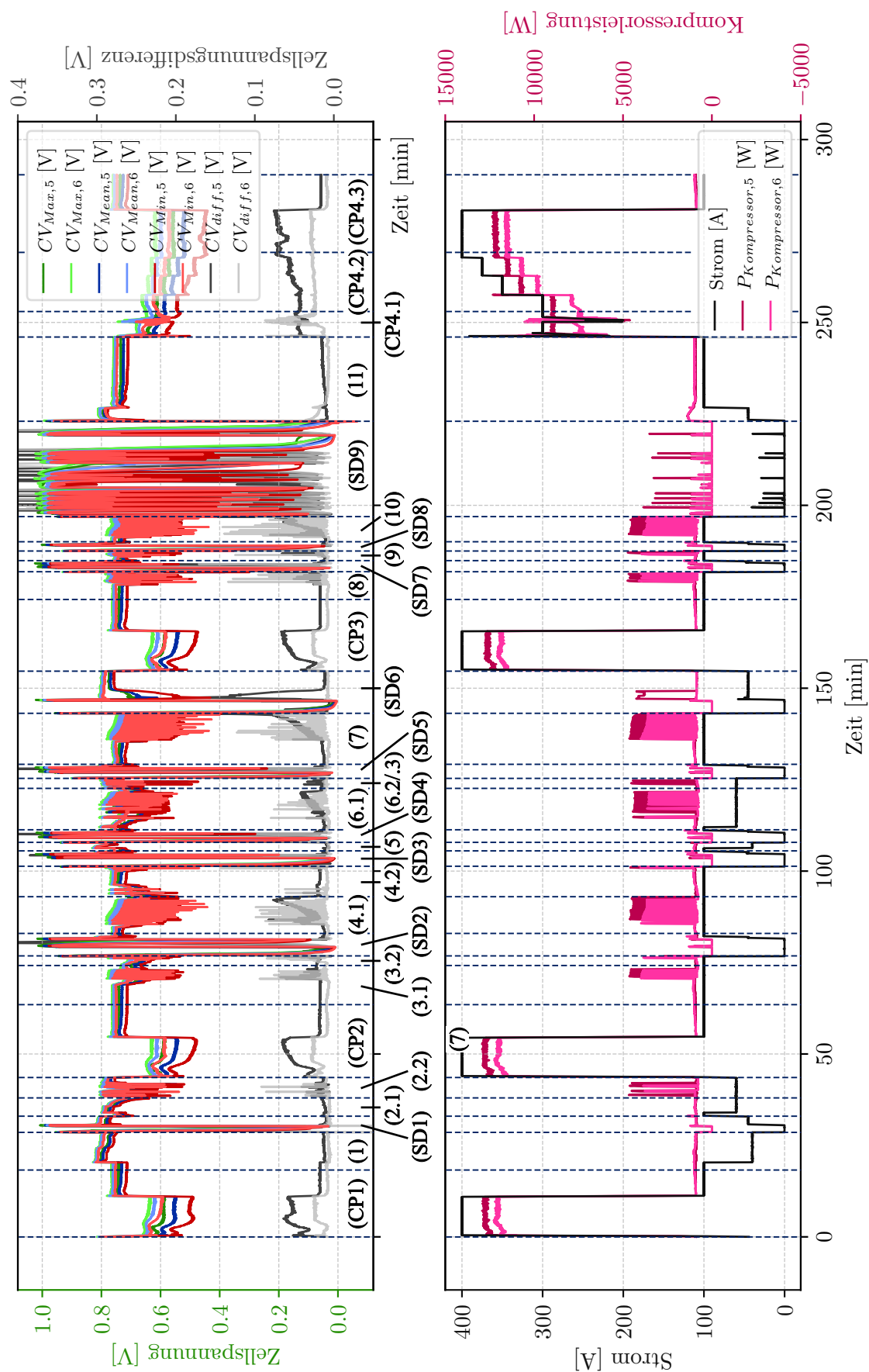


ABBILDUNG 7.7.: Betriebsparameter während der Sweep-Regenerationsprozedur

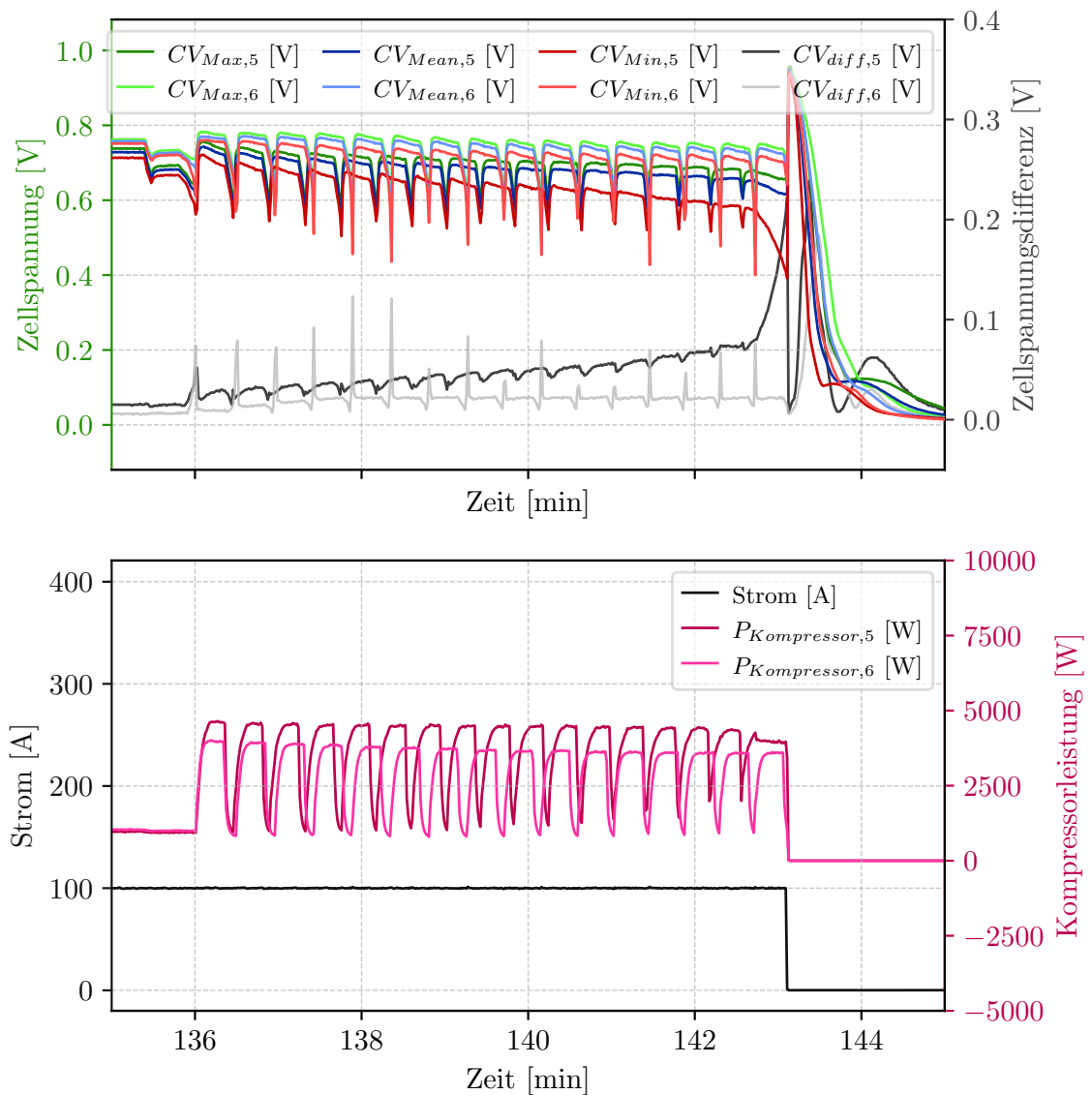


ABBILDUNG 7.8.: Abschnitt (7) der Sweep-Regenerationsprozedur mit niedrigsten Zellspannungen

Bewertung der Durchführung bzw. Umsetzung & Verbesserungsvorschläge

Die Sweep-Prozedur stellt sich unter den gegebenen Bedingungen als nicht durchführbar heraus. Schon während der Vorbereitungen zeigte sich die Komplexität und Schwierigkeit der Durchführung durch die Anzahl an kaum kontrollierbaren Parametern sowie durch die fehlende Kontrolle über die Regelung modulinternen Komponenten wie dem Kompressor.

8. Auswertung und Beurteilung der Regenerationsprozeduren

8.1. UI-Checkpoints

Anhand der Checkpoints wurden die kurzfristigen Auswirkungen der Methoden erfasst. TABELLE 8.1 fasst die gemessenen Spannungen bei den Checkpoints sowie die prozentualen Änderungen über den Verlauf der Regenerationsprozeduren zusammen.

	flüssig-H ₂ O		Pulse		Sweep	
	100 A	400 A	100 A	400 A	100 A	400 A
CP1	676,8 V	552,8 V	679,7 V	548,8 V	677,8 V	528,8 V
Veränderung in %	-0,5%	-3,1%	-0,4%	-1,6%	-0,2%	-0,8%
CP2	673,3 V	535,6 V	676,9 V	540,3 V	676,7 V	524,5 V
Veränderung in %	-0,5%	-1,7%	-0,2%	-0,7%	-0,1%	-0,7%
CP3	669,9 V	526,6 V	675,4 V	536,6 V	676,3 V	520,9 V
Verän. in %					-0,4%	-2,9%
CP4					673,5 V	505,5 V

TABELLE 8.1.: Zusätzliche Übersicht: gemessene Spannungen bei den UI-Checkpoints und ihre prozentualen Änderungen.

Der Verlauf der Checkpoints (CP) zeigt einen negativen Einfluss der drei Methoden während der Durchführung selbst. Die unmittelbaren temporären Effekte auf den Stack sind also allesamt negativ.

Die je nach Stromstärke unterschiedlichen Verluste lassen bei B1B2 auf Massentransportverluste und damit auf eine erfolgreiche Flüssigkeitserzeugung schließen.

8.2. Polarisationskurven 4&5

Langfristige Auswirkungen der Prozeduren auf die Leistung sollten anhand einer weiteren Polarisationskurve erfasst werden. Hierfür wurden die Polarisationskurven 4 und 5 vor und nach den Prozeduren aufgenommen. ABBILDUNG 8.1 zeigt die Kurven vor und nach den Prozeduren, während TABELLE 8.2 die prozentualen Änderungen der Zellspannung zwischen UI 4 und 5 in Abhängigkeit des anliegenden Stroms zusammenfasst.

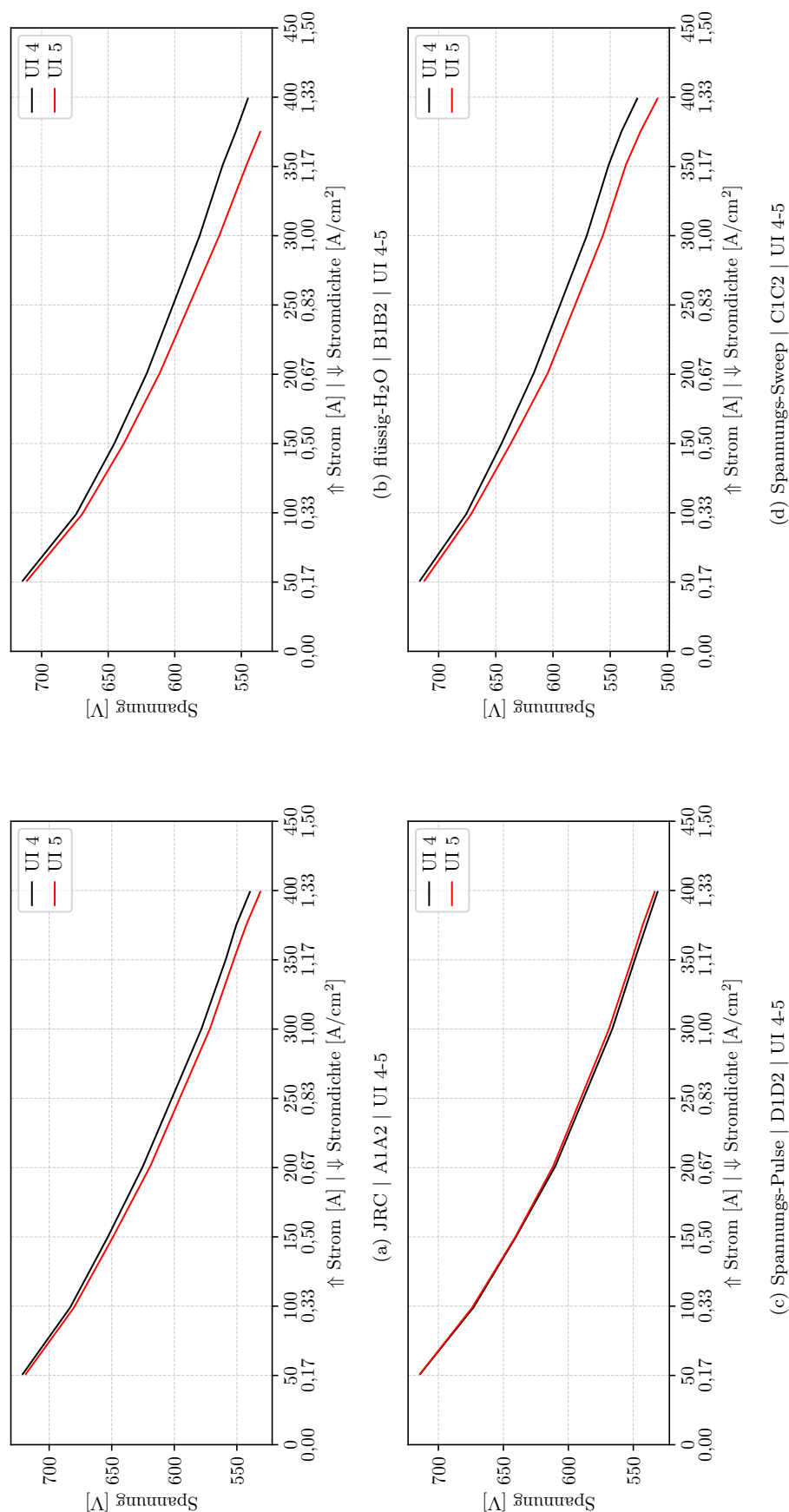


ABBILDUNG 8.1.: Übersicht der Polarisationskurven-Änderung infolge der Regenerationsprozeduren

Strom absolut	[A]	50	100	150	200	300	350	375	400
Stromdichte	[A / cm ²]	0,17	0,33	0,50	0,67	1,00	1,17	1,25	1,33
JRC $\Delta UI_{4,5}$	[%]	-0,33	-0,45	-0,63	-0,94	-1,16	-1,16	-1,44	-1,53
FLÜSSIG H ₂ O $\Delta UI_{4,5}$	[%]	-0,45	-0,67	-1,11	-1,56	-2,54	-3,17	-3,32	
PULS $\Delta UI_{4,5}$	[%]	0,02	0,13	0,06	0,27	0,45	0,41	0,54	0,42
SWEEP $\Delta UI_{4,5}$	[%]	-0,55	-0,64	-1,25	-1,98	-2,46	-2,73	-3,07	-3,37

TABELLE 8.2.: Übersicht der prozentualen Änderung der Zellspannung zwischen UI 4 und 5 in Abhängigkeit des anliegenden Stroms.

Die Spannungs-Pulse sind die einzige Regenerationsprozedur mit positivem Effekt auf die Zellspannung. Dieser beträgt im Maximum rund 0,54% bei 1,25 A/cm². Diese Prozedur eignet sich daher in Kombination mit dem in ABSCHNITT 7.3.3 beschriebenen geringen Aufwand sowohl für den Einsatz über das gesamte MFCS als auch, um gezielt einzelne betroffene Strings zu regenerieren.

Eine umfassende Auswertung der Testdaten ist aufgrund der geringen Anzahl an Testdaten schwierig.

9. Fazit

Die bei der Performanceanalyse berechneten Nettowirkungsgrade der BALIS-Testanlage belaufen sich im Betriebsbereich von 600–2250 A auf 36–46%. Die aufgestellte Energiebilanz zeigt eine deutliche Verschiebung hin zu Verlusten durch den Anstieg der abgeführten Wärmeleistungen bei Betriebspunkten im höheren Leistungsbereich. Die Bilanzierung erweist sich aufgrund der durchgeführten Fehleranalyse als konsistent. Die Fehlerbetrachtung zeigte, dass individuelle H₂-Durchflusssensoren an den Moduleinlässen sowie weitere Sensoren für die Temperatur und Luftfeuchtigkeit der zugeführten Kathodenluft zu wesentlich geringeren Unsicherheiten in der Energiebilanzierung führen würden.

Die gefundene und angewendete Methodik zur Erfassung von Betriebsstunden und Leistungsänderungen ermöglicht die Zuordnung von Lastprofilen und Betriebsverhalten zu mehr oder weniger Degradation. Die gewonnenen Erkenntnisse ermöglichen es, beim Betrieb der Testanlage in Zukunft gezielt Betriebspunkte zu vermeiden, bei denen mit einer erhöhten Degradation zu rechnen ist.

Die gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Degradation von Brennstoffzellen legten den Grundstein für die erprobten Regenerationsmethoden. Es wurden passende Mechanismen identifiziert und vier Methoden erfolgreich an die Leistungsklasse der Anlage angepasst und durchgeführt.

Das Potenzial einer gezielten Regeneration zur Angleichung der Spannungsniveaus in parallelen konverterfreien Konfigurationen sollte mit Verfahren verglichen werden, bei denen alle Stacks des Systems möglichst vollständig regeneriert werden. Zudem sollte die Integration von DC–DC-Wandlern zur separaten Regelung der Spannungsniveaus der einzelnen Strings betrachtet und mit der konverterfreien Architektur verglichen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, 2nd ed. Amsterdam Boston: Elsevier/Academic Press, 2013, ISBN: 978-0-12-387710-9.
- [2] T. Hoff, F. Becker, A. Dadashi, K. Wicke und G. Wende, “Implementation of Fuel Cells in Aviation from a Maintenance, Repair and Overhaul Perspective”, *Aerospace*, Jg. 10, Nr. 1, S. 23, Dez. 2022, ISSN: 2226-4310. DOI: 10.3390/aerospace10010023 besucht am 13. März 2026.
- [3] P. Ren, P. Pei, Y. Li, Z. Wu, D. Chen und S. Huang, “Degradation mechanisms of proton exchange membrane fuel cell under typical automotive operating conditions”, *Progress in Energy and Combustion Science*, Jg. 80, S. 100 859, Sep. 2020, ISSN: 03601285. DOI: 10.1016/j.pecs.2020.100859 besucht am 16. Jan. 2026.
- [4] J. Weiss, D. Diarra, K. Sommer, B. Ni, O. Thalau und C. Bänsch, “Modular test environment for fuel cell-based electric powertrains for aviation: Methodological approach of the BALIS test fields fuel cell, battery and e-drive”, in *DGLR-Publikationsdatenbank*, Hamburg, Deutschland: Deutsche Gesellschaft für Luft- und Raumfahrt - Lilienthal-Oberth e.V., Bonn, 2024, 2024. besucht am 12. März 2026.
- [5] J. Fritz u. a., “Systems Engineering Methodology on a Multi-Integration Test Environment for Fuel Cell Flight Propulsion Systems”, 7 pages, 2022. DOI: 10.25967/570366 besucht am 12. März 2026.
- [6] SOMMER Kai, NI Bing, WEISS Jorg, THALAU Oliver und BAENSCH Cornelia, “PERFORMANCE ANALYSIS OF A MEGAWATT FUEL-CELL BASED ELECTRIC POWERTRAIN FOR REGIONAL AIRCRAFT”, 10 pages, 2025. DOI: 10.13009/EUCASS2025-202 besucht am 12. März 2026.
- [7] K. Sommer, A. Gienger, J. Weiss und C. Bänsch, “Experimental Investigation of the Efficiency of a Multi- Stack Fuel Cell System for Aviation Applications in the Megawatt Range”,
- [8] T Malkow, G De Marco, A Pilenga, M. Honselaar und G Tsotridis, “Testing the voltage and power as function of current density”, European Commission, Joint Research Centre, Institute for Energy, Hrsg., Apr. 2010.
- [9] Testo SE & Co. KGaA, *Thermoelement Typ K G1/4 mit PVC-Leitung*, 2023. besucht am 4. Mai 2026. Adresse: <https://www.testo-sensor.shop/media/pdf/b0/9e/1b/thermoelement-typ-k-g1-4-mit-pvc-leitung-datenblatt.pdf>
- [10] Bronkhorst High-Tech B.V., *Massendurchfluss-Messer*, 2023. besucht am 4. Mai 2026. Adresse: <https://www.bronkhorst.com/de/produkte/gasdurchfluss/mass-stream/>

- [11] WIKA Alexander Wiegand SE & Co. KG, *Druckmessgeräte und Temperatursensoren*, 2023. besucht am 4. Mai 2026. Adresse: https://www.wika.com/de-de/gd_20. WIKA
- [12] E. Wallnöfer-Ogris, F. Poimer, R. Köll, M.-G. Macherhammer und A. Trattner, “Main degradation mechanisms of polymer electrolyte membrane fuel cell stacks – Mechanisms, influencing factors, consequences, and mitigation strategies”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Jg. 50, S. 1159–1182, Jan. 2024, ISSN: 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.06.215 besucht am 28. Jan. 2026.
- [13] P. Gazdzick, J. Mitzel, D. Garcia Sanchez, M. Schulze und K. A. Friedrich, “Evaluation of reversible and irreversible degradation rates of polymer electrolyte membrane fuel cells tested in automotive conditions”, *Journal of Power Sources*, Jg. 327, S. 86–95, Sep. 2016, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.07.049 besucht am 18. Nov. 2025.
- [14] S. G. Rinaldo, W. Lee, J. Stumper und M. Eikerling, “Mechanistic Principles of Platinum Oxide Formation and Reduction”, *Electrocatalysis*, Jg. 5, Nr. 3, S. 262–272, Juli 2014, ISSN: 1868-2529, 1868-5994. DOI: 10.1007/s12678-014-0189-y besucht am 15. Okt. 2025.
- [15] J. Mitzel, Q. Zhang, P. Gazdzicki und K. A. Friedrich, “Review on mechanisms and recovery procedures for reversible performance losses in polymer electrolyte membrane fuel cells”, *Journal of Power Sources*, Jg. 488, S. 229375, März 2021, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.229375 besucht am 26. Sep. 2025.
- [16] C. H. Paik, T. D. Jarvi und W. E. O’Grady, “Extent of PEMFC Cathode Surface Oxidation by Oxygen and Water Measured by CV”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Jg. 7, Nr. 4, A82, 2004, ISSN: 10990062. DOI: 10.1149/1.1649698 besucht am 16. März 2026.
- [17] M. Zago u. a., “Experimental analysis of recoverable performance loss induced by platinum oxide formation at the polymer electrolyte membrane fuel cell cathode”, *Journal of Power Sources*, Jg. 455, S. 227990, Apr. 2020, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.227990 besucht am 25. Nov. 2025.
- [18] A. Kongkanand u. a., “Degradation of PEMFC Observed on NSTF Electrodes”, *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 161, Nr. 6, F744–F753, 2014, ISSN: 0013-4651, 1945-7111. DOI: 10.1149/2.074406jes besucht am 18. März 2026.
- [19] J. J. Baschuk und X. Li, “Carbon monoxide poisoning of proton exchange membrane fuel cells”, *International Journal of Energy Research*, Jg. 25, Nr. 8, S. 695–713, Juni 2001, ISSN: 0363-907X, 1099-114X. DOI: 10.1002/er.713 besucht am 5. Feb. 2026.
- [20] N. Yousfi-Steiner, P. Moçotéguy, D. Candusso, D. Hissel, A. Hernandez und A. Aslanides, “A review on PEM voltage degradation associated with water management: Impacts, influent factors and characterization”, *Journal of Power Sources*, Jg. 183, Nr. 1, S. 260–274, Aug. 2008, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.04.037 besucht am 18. Nov. 2025.
- [21] Y.-H. Lai, C. K. Mittelsteadt, C. S. Gittleman und D. A. Dillard, “Viscoelastic Stress Analysis of Constrained Proton Exchange Membranes Under Humidity Cycling”, *Jour-*

- nal of Fuel Cell Science and Technology*, Jg. 6, Nr. 2, S. 021 002, Mai 2009, ISSN: 1550-624X, 1551-6989. DOI: 10.1115/1.2971045 besucht am 3. Feb. 2026.
- [22] Y. Zhou, A. Ravey und M.-C. Péra, “Real-time cost-minimization power-allocating strategy via model predictive control for fuel cell hybrid electric vehicles”, *Energy Conversion and Management*, Jg. 229, S. 113 721, Feb. 2021, ISSN: 01968904. DOI: 10.1016/j.enconman.2020.113721 besucht am 27. Jan. 2026.
- [23] I. Pivac und F. Barbir, “Impact of Shutdown Procedures on Recovery Phenomena of Proton Exchange Membrane Fuel Cells”, *Fuel Cells*, Jg. 20, Nr. 2, S. 185–195, 2020, ISSN: 1615-6854. DOI: 10.1002/fuce.201900174 besucht am 19. Nov. 2025.
- [24] G. Tsotridis, A. Pilenga, G. De Marco und T. Malkow, *EU Harmonised Test Protocols for PEMFC MEA Testing in Single Cell Configuration for Automotive Applications* (EUR 27632). Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2015, ISBN: 978-92-79-54132-2. DOI: 10.2790/54653
- [25] Q. Zhang, M. Schulze, P. Gazdzicki und K. A. Friedrich, “Comparison of different performance recovery procedures for polymer electrolyte membrane fuel cells”, *Applied Energy*, Jg. 302, S. 117 490, Nov. 2021, ISSN: 03062619. DOI: 10.1016/j.apenergy.2021.117490 besucht am 26. Sep. 2025.
- [26] S. Sugawara u. a., “Performance decay of proton-exchange membrane fuel cells under open circuit conditions induced by membrane decomposition”, *Journal of Power Sources*, Jg. 187, Nr. 2, S. 324–331, Feb. 2009, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.11.021 besucht am 29. März 2026.
- [27] M. Inaba, H. Yamada, R. Umebayashi, M. Sugishita und A. Tasaka, “Membrane Degradation in Polymer Electrolyte Fuel Cells under Low Humidification Conditions”, *Electrochemistry*, Jg. 75, Nr. 2, S. 207–212, 2007, ISSN: 2186-2451, 1344-3542. DOI: 10.5796/electrochemistry.75.207 besucht am 29. März 2026.
- [28] J. Zhang und R. Datta, “Online Monitoring of Anode Outlet CO Concentration in PEM Fuel Cells”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Jg. 6, Nr. 1, A5, 2003, ISSN: 10990062. DOI: 10.1149/1.1523690 besucht am 29. März 2026.
- [29] F. Arena, J. Mitzel und R. Hempelmann, “Permeability and Diffusivity Measurements on Polymer Electrolyte Membranes”, *Fuel Cells*, Jg. 13, Nr. 1, S. 58–64, Feb. 2013, ISSN: 1615-6846, 1615-6854. DOI: 10.1002/fuce.201200116 besucht am 29. März 2026.
- [30] S. Jomori, K. Komatsubara, N. Nonoyama, M. Kato und T. Yoshida, “An Experimental Study of the Effects of Operational History on Activity Changes in a PEMFC”, *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 160, Nr. 9, F1067–F1073, 2013, ISSN: 0013-4651, 1945-7111. DOI: 10.1149/2.103309jes besucht am 29. März 2026.
- [31] F. Du u. a., “Effects of PEMFC Operational History under Dry/Wet Conditions on Additional Voltage Losses due to Ionomer Migration”, *Journal of The Electrochemical Society*, Jg. 167, Nr. 14, S. 144 513, Nov. 2020, ISSN: 0013-4651, 1945-7111. DOI: 10.1149/1945-7111/abc83f besucht am 29. März 2026.
- [32] S. Kreitmeier, M. Michiardi, A. Wokaun und F. N. Büchi, “Factors determining the gas crossover through pinholes in polymer electrolyte fuel cell membranes”, *Electrochimica*

- Acta*, Jg. 80, S. 240–247, Okt. 2012, ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.07.013 besucht am 2. Feb. 2026.
- [33] Z. Qi, H. Tang, Q. Guo und B. Du, “Investigation on “saw-tooth” behavior of PEM fuel cell performance during shutdown and restart cycles”, *Journal of Power Sources*, Jg. 161, Nr. 2, S. 864–871, Okt. 2006, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.04.137 besucht am 18. Nov. 2025.
- [34] S. Zhai, S. Zhou, P. Sun, F. Chen und J. Niu, “Modeling Study of Anode Water Flooding and Gas Purge for PEMFCs”, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, Jg. 9, Nr. 3, S. 031 007, Juni 2012, ISSN: 1550-624X, 1551-6989. DOI: 10.1115/1.4006053 besucht am 29. März 2026.
- [35] Q. Zhang, M. Schulze, P. Gazdzicki und K. A. Friedrich, “Temperature Reduction as Operando Performance Recovery Procedure for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells”, *Energies*, Jg. 17, Nr. 4, S. 774, Feb. 2024, ISSN: 1996-1073. DOI: 10.3390/en17040774 besucht am 17. Feb. 2026.
- [36] I. Urdampilleta, F. Uribe, T. Rockward, E. L. Brosha, B. Pivovar und F. H. Garzon, “PEMFC Poisoning with H₂S: Dependence on Operating Conditions”, *ECS Transactions*, Jg. 11, Nr. 1, S. 831–842, Sep. 2007, ISSN: 1938-5862, 1938-6737. DOI: 10.1149/1.2780996 besucht am 14. Dez. 2025.
- [37] F. A. Uribe und T. A. Zawodzinski, “A study of polymer electrolyte fuel cell performance at high voltages. Dependence on cathode catalyst layer composition and on voltage conditioning”, *Electrochimica Acta*, Jg. 47, Nr. 22-23, S. 3799–3806, Aug. 2002, ISSN: 00134686. DOI: 10.1016/S0013-4686(02)00350-X besucht am 27. Nov. 2025.
- [38] X. Zhang, L. Guo und H. Liu, “Recovery mechanisms in proton exchange membrane fuel cells after accelerated stress tests”, *Journal of Power Sources*, Jg. 296, S. 327–334, Nov. 2015, ISSN: 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.07.063 besucht am 16. Jan. 2026.
- [39] S. Yang, S. Choi, Y. Kim, J. Yoon, S. Im und H. Choo, “Improvement of Fuel Cell Durability Performance by Avoiding High Voltage”, *International Journal of Automotive Technology*, Jg. 20, Nr. 6, S. 1113–1121, Dez. 2019, ISSN: 1229-9138, 1976-3832. DOI: 10.1007/s12239-019-0104-x besucht am 2. Feb. 2026.
- [40] L. Xing, M. A. Hossain, M. Tian, D. Beauchemin, K. T. Adjemian und G. Jerkiewicz, “Platinum Electro-dissolution in Acidic Media upon Potential Cycling”, *Electrocatalysis*, Jg. 5, Nr. 1, S. 96–112, Jan. 2014, ISSN: 1868-2529, 1868-5994. DOI: 10.1007/s12678-013-0167-9 besucht am 29. März 2026.

A. Anhang

A.1. Polynome der temperaturabhängigen Stoffeigenschaften

Die temperaturabhängigen Stoffeigenschaften werden durch Polynom-Fits beschrieben, die an Tabellenwerte angepasst wurden. Alle Temperaturen T sind in °C einzusetzen, sofern nicht anders angegeben.

Glysantin FC G 20-00/50 (ca. 50 Vol.-% Ethylenglykol):

$$\rho_{Glysantin}(T) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 9,794 \cdot 10^{-8} T^3 - 1,303 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,5313 T + 1077,94 \quad (\text{A.1})$$

$$c_{p,Glysantin}(T) \left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] = -2,030 \cdot 10^{-7} T^3 + 4,220 \cdot 10^{-5} T^2 + 4,649 T + 3149,37 \quad (\text{A.2})$$

Antifogen N (ca. 34 Vol.-% Monoethylenglykol):

$$\rho_{Antifogen}(T) \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = -1,340 \cdot 10^{-6} T^3 + 3,526 \cdot 10^{-4} T^2 - 0,7918 T + 917,69 \quad (\text{A.3})$$

$$c_{p,Antifogen}(T) \left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] = 7,459 \cdot 10^{-5} T^3 + 2,952 \cdot 10^{-3} T^2 + 6,097 T + 3486,43 \quad (\text{A.4})$$

H₂O — Wasser:

$$\begin{aligned} c_{p,\text{H}_2\text{O},(l)}(T) \left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] &= 4,333 \cdot 10^{-9} T^6 - 1,494 \cdot 10^{-6} T^5 + 2,014 \cdot 10^{-4} T^4 \\ &\quad - 1,330 \cdot 10^{-2} T^3 + 0,4480 T^2 - 7,281 T + 4227,59 \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

$$\begin{aligned} c_{p,\text{H}_2\text{O},(g)}(T) \left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] &= -1,628 \cdot 10^{-11} T^5 + 4,572 \cdot 10^{-8} T^4 - 4,848 \cdot 10^{-5} T^3 \\ &\quad + 2,437 \cdot 10^{-2} T^2 - 5,224 T + 2364,70 \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

H₂ — Wasserstoff:

$$\begin{aligned} c_{p,\text{H}_2}(T) \left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] &= 2,851 \cdot 10^{-10} T^5 - 3,235 \cdot 10^{-7} T^4 + 1,553 \cdot 10^{-4} T^3 \\ &\quad - 3,894 \cdot 10^{-2} T^2 + 5,276 T + 14193,4 \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

O₂ — Sauerstoff:

$$c_{p,O_2}(T) \left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] = -1,535 \cdot 10^{-6} T^3 + 1,002 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,1037 T + 914,80 \quad (\text{A.8})$$

N₂ — Stickstoff:

$$c_{p,N_2}(T) \left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right] = -3,595 \cdot 10^{-7} T^3 + 8,475 \cdot 10^{-4} T^2 + 5,843 \cdot 10^{-2} T + 1038,57 \quad (\text{A.9})$$

A.2. Fehleranalyse

Sensortyp	Anzahl	Gesamt-Beitrag [W]	Pro Sensor [W]	Anteil [%]
$T_{\text{Luft,stack,in,(x)}}$	12	15673	1306	17,25
$\dot{m}_{\text{H}_2,\text{Cori}}$	1	14724	14724	16,21
$I_{PDU,(X)}$	6	11616	1936	12,78
$T_{\text{HT,rev,(x)}}$	12	9858	822	10,85
$V_{\text{HT,(x)}}$	12	9316	776	10,25
$\dot{m}_{\text{Kath,Luft,(x)}}$	12	8106	675	8,92
$T_{\text{HT,out,(x)}}$	12	5902	492	6,50
$U_{PDU,(X)}$	6	4280	713	4,71
U_{ESS1}	1	3540	3540	3,90
$T_{\text{HT,stack,in,(x)}}$	12	3142	262	3,46
I_{ESS1}	1	3007	3007	3,31
$I_{\text{HV,BoP,(X)}}$	6	899	150	0,99
$T_{\text{LT,rev,(x)}}$	12	264	22	0,29
$T_{\text{LT,out,(x)}}$	12	245	20	0,27
$I_{\text{LV,BoP,(X)}}$	6	121	20	0,13
$U_{\text{HV,BoP,(X)}}$	6	79	13	0,09
$V_{\text{LT,(x)}}$	12	59	5	0,07
$U_{\text{LV,BoP,(X)}}$	6	25	4	0,03

TABELLE A.1.: Fehleranalyse der Sensortypen nach Gesamt-Beitrag, Beitrag pro Sensor und Anteil am Gesamtfehler.

A.3. Über Trackingzeitraum erfasste Betriebsdaten

A.3.1. Betriebsstundenzähler (TIC-Daten)

D1D2

		Gesamt	0–20%	20–40%	40–60%	60–80%	80–100%	Starts
Gesamt	hh:mm:ss	74:28:13	27:45:52	15:02:21	7:34:54	5:11:31	18:53:33	93
	%	100	37	20	10	7	25	
Δ UI1 $\rightarrow$ UI2	hh:mm:ss	13:54:52	7:19:02	1:28:06	1:23:17	0:26:36	3:17:48	22
	%	19	53	11	10	3	24	
Δ UI2 $\rightarrow$ UI3	hh:mm:ss	34:56:37	13:51:15	5:57:58	3:33:09	2:16:48	9:17:24	40
	%	47	40	17	10	7	27	
Δ UI3 $\rightarrow$ UI4	hh:mm:ss	10:56:41	3:51:14	4:02:33	1:17:23	0:42:08	1:03:22	28
	%	15	35	37	12	6	10	
Δ UI4 $\rightarrow$ UI5	hh:mm:ss	1:53:59	0:06:31	0:53:35	0:00:51	0:00:48	0:52:14	1
	%	3	6	47	1	1	46	

TABELLE A.2.: D1D2 — TIC-Werte des Betriebsstundenzählers

C1C2

		Gesamt	0–20%	20–40%	40–60%	60–80%	80–100%	Starts
Gesamt	hh:mm:ss	91:48:41	30:51:52	21:57:20	7:59:40	8:55:17	22:04:29	105
	%	100	34	24	9	10	24	
Δ UI1 $\rightarrow$ UI2	hh:mm:ss	8:40:01	5:20:48	1:05:47	0:08:39	0:15:13	1:49:32	15
	%	9	62	13	2	3	21	
Δ UI2 $\rightarrow$ UI3	hh:mm:ss	36:23:35	12:51:52	7:13:05	3:08:21	3:40:30	9:29:44	44
	%	40	35	20	9	10	26	
Δ UI3 $\rightarrow$ UI4	hh:mm:ss	11:46:43	4:05:36	4:37:34	1:17:13	0:49:30	0:56:48	29
	%	13	35	39	11	7	8	
Δ UI4 $\rightarrow$ UI5	hh:mm:ss	11:57:04	2:46:48	4:47:16	0:49:18	0:55:56	2:37:46	7
	%	13	23	40	7	8	22	

TABELLE A.3.: C1C2 — TIC-Werte des Betriebsstundenzählers

B1B2

		Gesamt	0–20%	20–40%	40–60%	60–80%	80–100%	Starts
Gesamt	hh:mm:ss	77:54:07	26:34:50	16:41:17	8:07:44	7:16:36	19:13:39	94
	%	100	34	21	10	9	25	
Δ UI1 $\rightarrow$ UI2	hh:mm:ss	13:58:05	7:25:11	1:26:02	1:22:46	0:29:28	3:14:36	19
	%	18	53	10	10	4	23	
Δ UI2 $\rightarrow$ UI3	hh:mm:ss	31:52:48	11:32:07	5:22:09	3:31:31	2:20:56	9:06:04	44
	%	41	36	17	11	7	29	
Δ UI3 $\rightarrow$ UI4	hh:mm:ss	10:52:31	3:49:54	4:02:59	0:44:08	1:34:48	0:40:40	28
	%	14	35	37	7	15	6	
Δ UI4 $\rightarrow$ UI5	hh:mm:ss	10:03:14	1:31:54	3:24:29	1:08:55	1:16:02	2:41:54	2
	%	13	15	34	11	13	27	

TABELLE A.4.: B1B2 — TIC-Werte des Betriebsstundenzählers

A1A2

		Gesamt	0–20%	20–40%	40–60%	60–80%	80–100%	Starts
Gesamt	hh:mm:ss	69:00:14	24:51:43	12:57:09	5:50:57	7:32:31	17:47:52	84
	%	100	36	19	8	11	26	
Δ UI1 $\rightarrow$ UI2	hh:mm:ss	14:06:45	7:18:46	1:24:56	0:31:34	1:31:18	3:20:09	21
	%	20	52	10	4	11	24	
Δ UI2 $\rightarrow$ UI3	hh:mm:ss	31:00:23	11:14:59	4:35:14	3:09:49	2:59:09	9:01:10	35
	%	45	36	15	10	10	29	
Δ UI3 $\rightarrow$ UI4	hh:mm:ss	10:51:22	3:38:46	4:06:26	0:49:17	1:16:45	1:00:05	27
	%	16	34	38	8	12	9	
Δ UI4 $\rightarrow$ UI5	hh:mm:ss	0:19:38	0:05:18	0:10:26	0:00:05	0:00:07	0:03:42	1
	%	0	1	2	0	0	1	

TABELLE A.5.: A1A2 — TIC-Werte des Betriebsstundenzählers

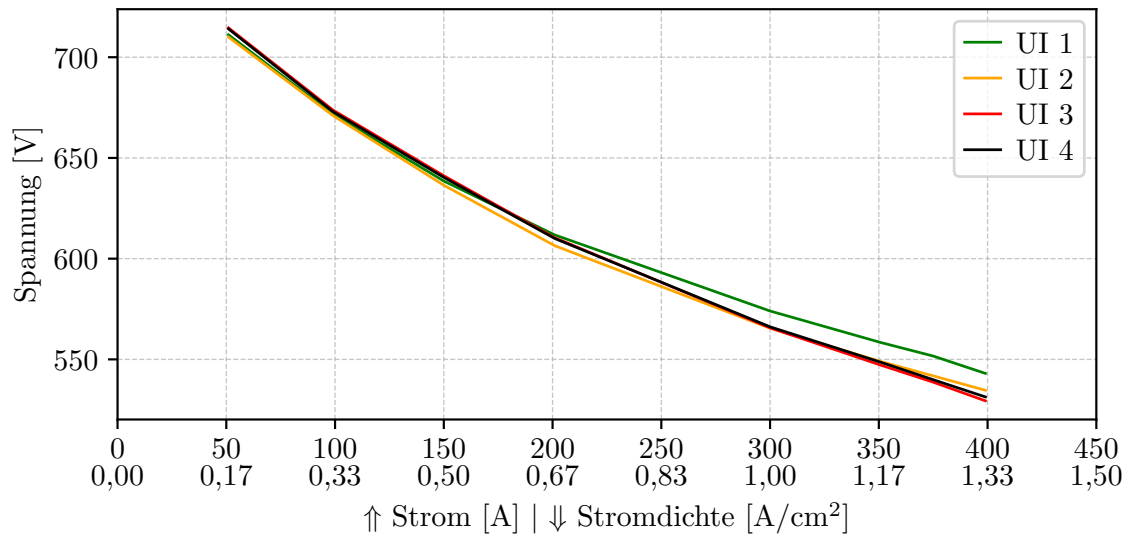
Gesamtübersicht aller Strings

	D1D2	C1C2	B1B2	A1A2
Gesamtzeit	74:28:13	91:48:41	77:54:07	69:00:14
Δ UI1 $\rightarrow$ UI2	13:54:52	8:40:01	13:58:05	14:06:45
Δ UI2 $\rightarrow$ UI3	34:56:37	36:23:35	31:52:48	31:00:23
Δ UI3 $\rightarrow$ UI4	10:56:41	11:46:43	10:52:31	10:51:22
Δ UI4 $\rightarrow$ UI5	1:53:59	11:57:04	10:03:14	0:19:38

TABELLE A.6.: Gesamtübersicht der Betriebszeiten aller Strings

A.3.2. Polarisationskurven

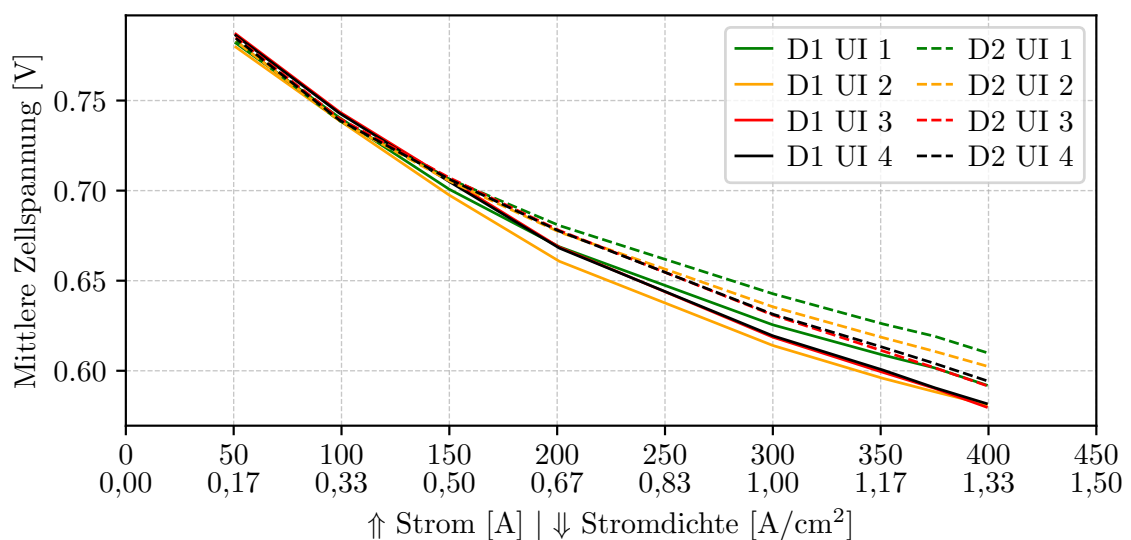
D1D2



(a) Spannung des Strings D1D2

Differenz [%]	0,17	0,33	0,50	0,67	1,00	1,17	1,25	1,33
$\Delta U_{UI1 \rightarrow UI2}$	-0,16	-0,09	-0,32	-0,88	-1,49	-1,69	-1,78	-1,54
$\Delta U_{UI2 \rightarrow UI3}$	+0,08	-0,21	+0,74	-0,13	+0,03	-0,33	-0,58	-0,97
$\Delta U_{UI3 \rightarrow UI4}$	-0,06	+0,38	+0,08	+1,20	+0,19	+0,55	+0,61	+0,37

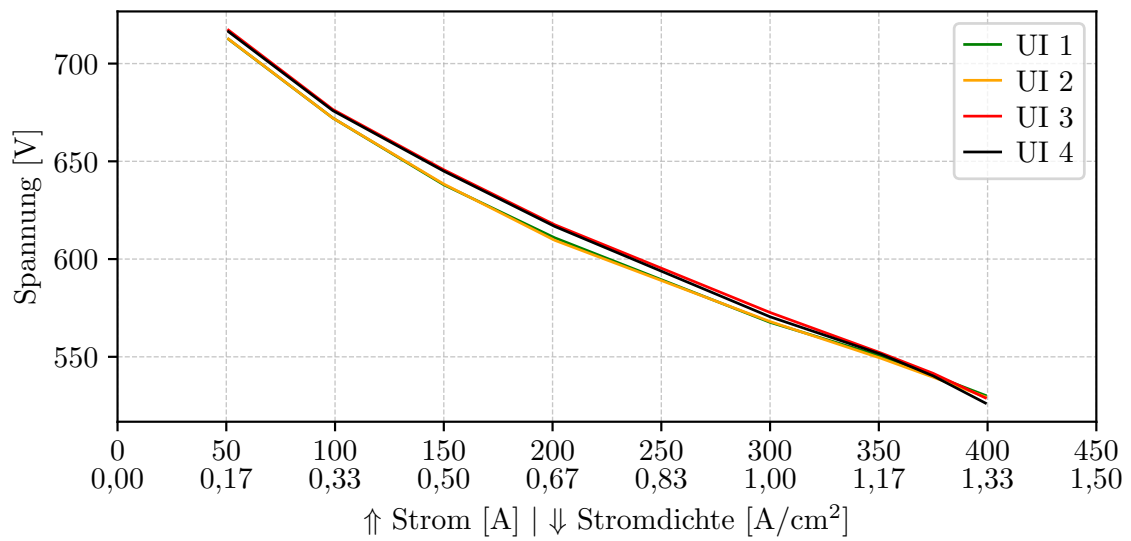
TABELLE A.7.: D1D2 — Prozentuale Spannungsdifferenzen zwischen aufeinanderfolgenden UI-Linien



(b) CV_{mean} der Module D1&D2

ABBILDUNG A.2.: D1D2 — Polarisationskurven 1-4

C1C2



(a) Spannung des Strings C1C2

Differenz [%]	0,17	0,33	0,50	0,67	1,00	1,17	1,25	1,33
$\Delta U_{UI1 \rightarrow UI2}$	+0,01	-0,00	+0,06	-0,21	+0,07	-0,20	-0,18	-0,15
$\Delta U_{UI2 \rightarrow UI3}$	+0,64	+0,66	+1,15	+1,31	+0,81	+0,50	+0,37	-0,09
$\Delta U_{UI3 \rightarrow UI4}$	-0,11	-0,09	-0,11	-0,14	-0,38	-0,11	-0,24	-0,51

TABELLE A.8.: C1C2 — Prozentuale Spannungsdifferenzen zwischen aufeinanderfolgenden UI-Linien

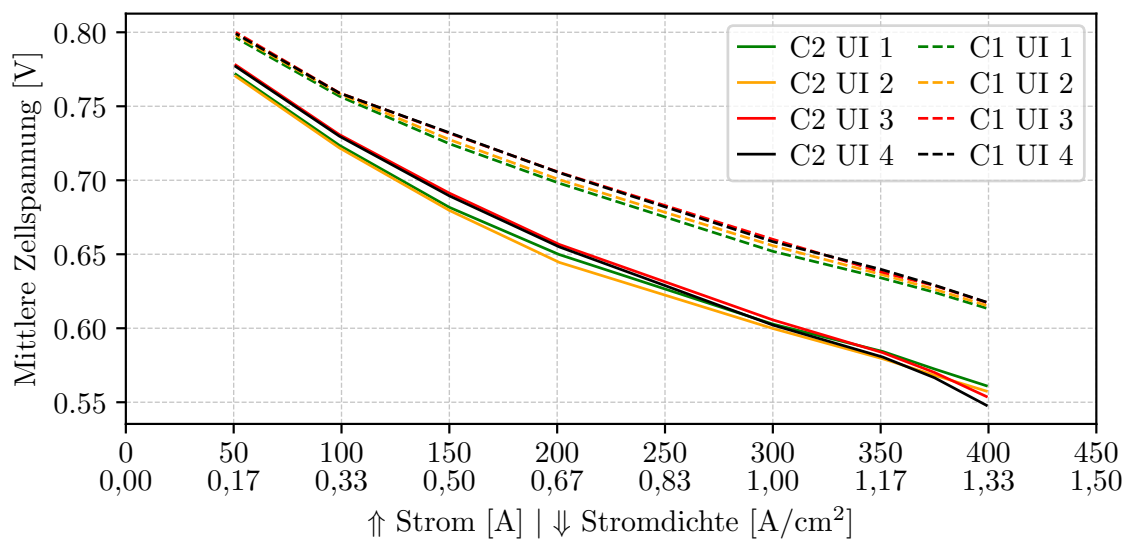
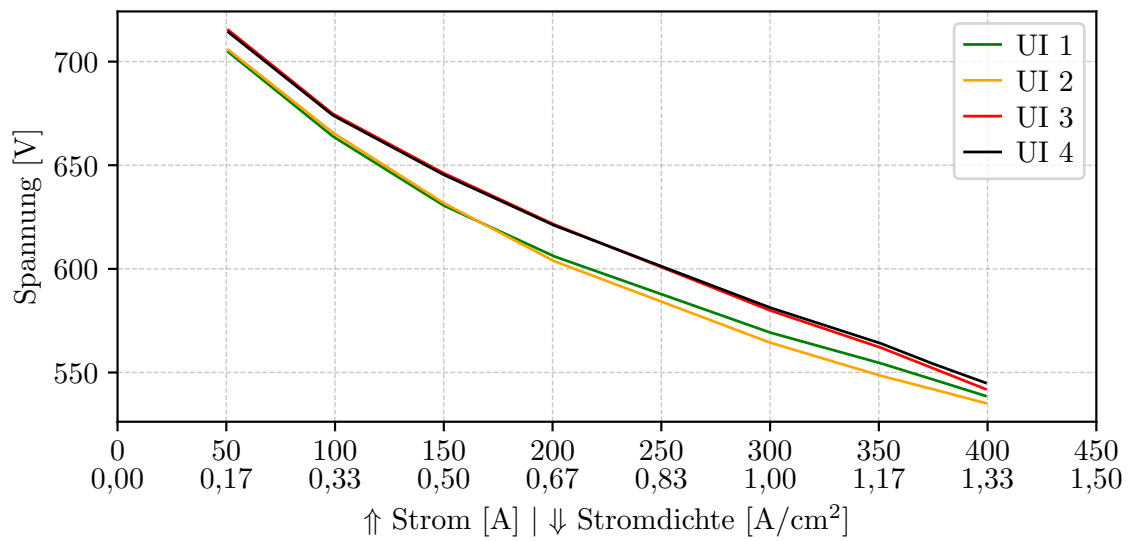
(b) CV_{mean} der Module C1&C2

ABBILDUNG A.4.: C1C2 — Polarisationskurven 1-4

B1B2



(a) Spannung des Strings B1B2

Differenz [%]	0,17	0,33	0,50	0,67	1,00	1,17	1,25	1,33
$\Delta U_{UI1 \rightarrow UI2}$	+0,15	+0,27	+0,19	-0,38	-0,86	-1,08	-0,86	-0,64
$\Delta U_{UI2 \rightarrow UI3}$	+1,36	+1,36	+2,28	+2,93	+2,75	+2,47	+1,86	+1,27
$\Delta U_{UI3 \rightarrow UI4}$	-0,14	-0,11	-0,12	-0,08	+0,23	+0,36	+0,39	+0,56

TABELLE A.9.: B1B2 — Prozentuale Spannungsdifferenzen zwischen aufeinanderfolgenden UI-Linien

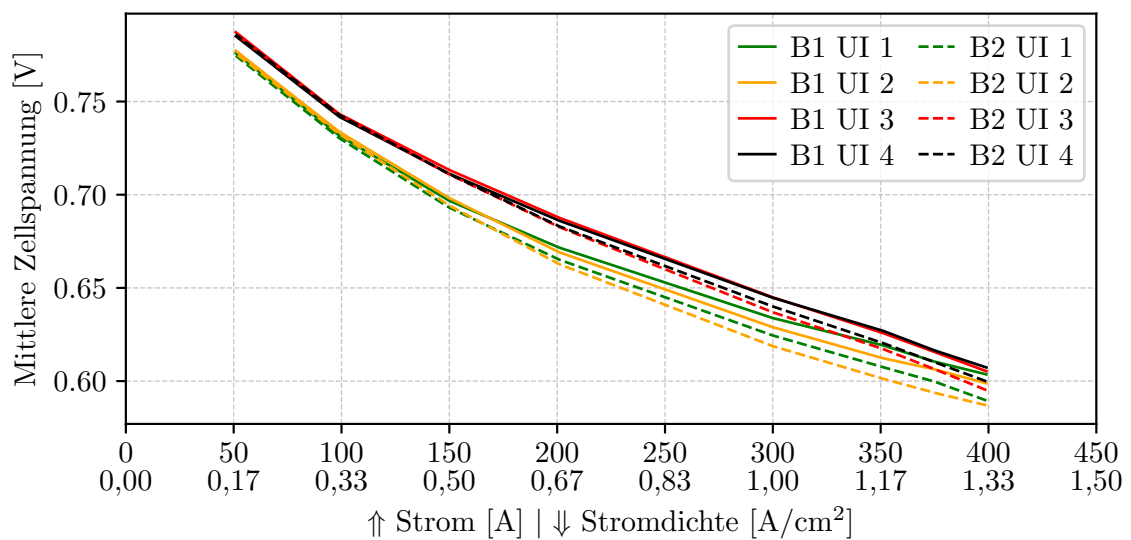
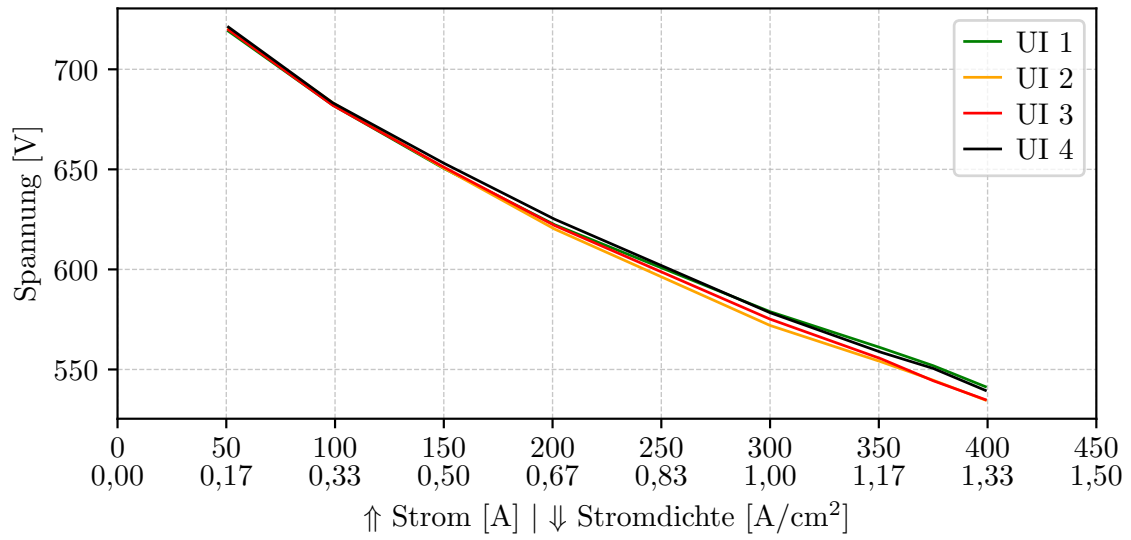

(b) CV_{mean} der Module B1&B2

ABBILDUNG A.6.: B1B2 — Polarisationskurven 1-4

A1A2



(a) Spannung des Strings A1A2

Differenz [%]	0,17	0,33	0,50	0,67	1,00	1,17	1,25	1,33
$\Delta U_{UI1 \rightarrow UI2}$	+0,14	+0,17	+0,03	-0,35	-1,19	-1,24	-1,31	-1,24
$\Delta U_{UI2 \rightarrow UI3}$	-0,04	-0,18	+0,08	+0,29	+0,55	+0,27	-0,05	+0,04
$\Delta U_{UI3 \rightarrow UI4}$	+0,18	+0,18	+0,30	+0,51	+0,56	+0,58	+1,13	+0,87

TABELLE A.10.: A1A2 — Prozentuale Spannungsdifferenzen zwischen aufeinanderfolgenden UI-Linien

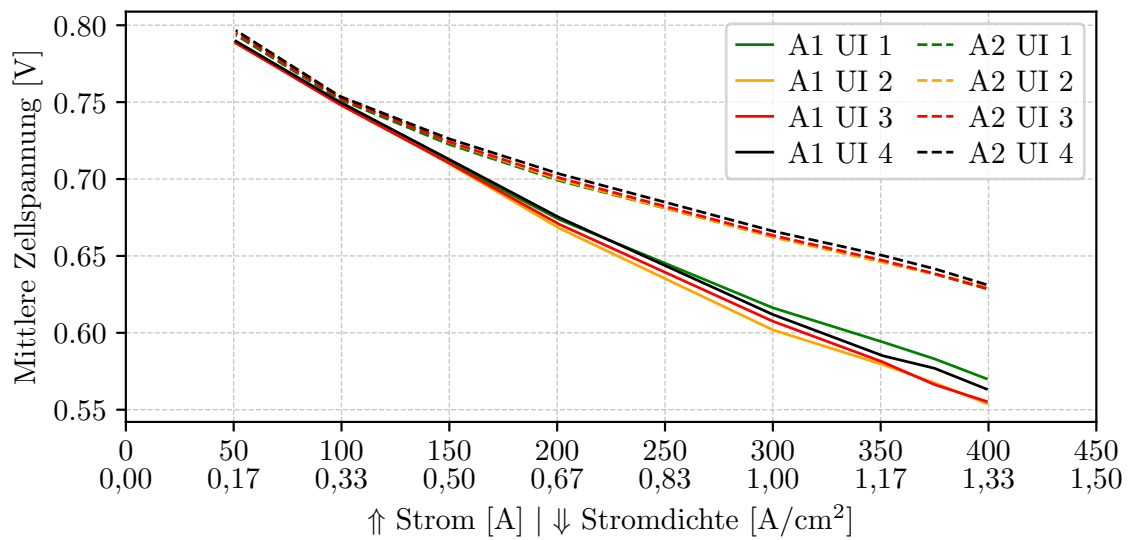
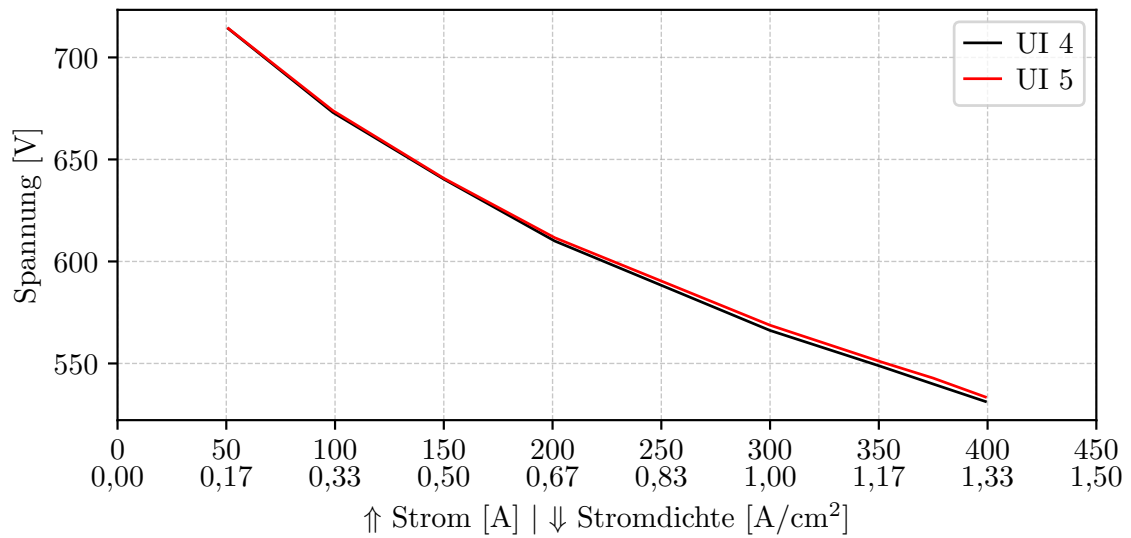

(b) CV_{mean} der Module A1&A2

ABBILDUNG A.8.: A1A2 — Polarisationskurven 1-4

A.4. Regenerationsprozeduren

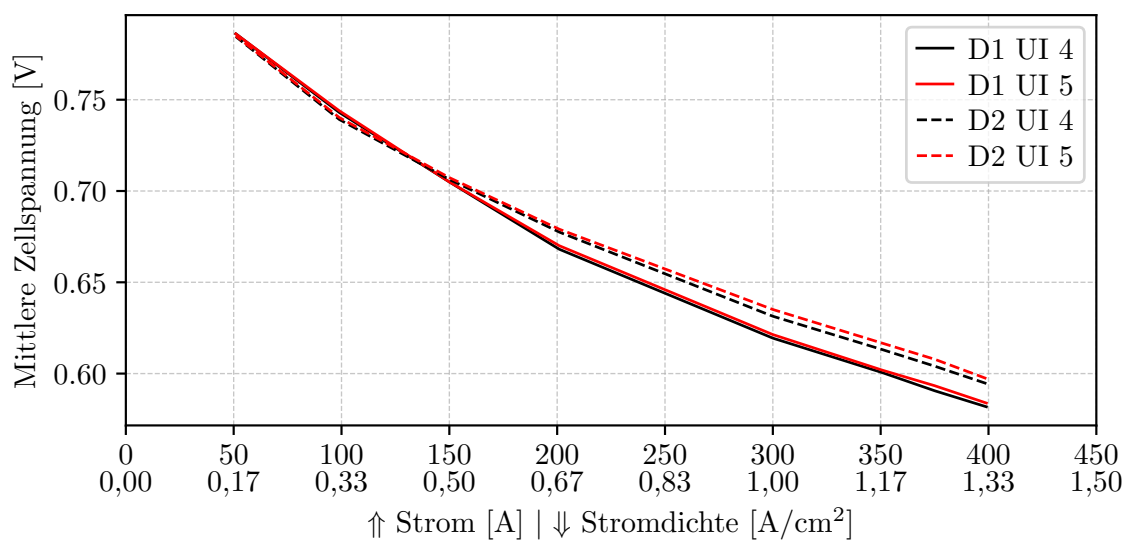
D1D2 — Spannungs-Pulse



(a) Spannung des Strings D1D2

Strom absolut	[A]	50	100	150	200	300	350	375	400
Stromdichte	[A / cm ²]	0,17	0,33	0,50	0,67	1,00	1,17	1,25	1,33
D1D2 $\Delta UI_{4,5}$	[%]	0,02	0,13	0,06	0,27	0,45	0,41	0,54	0,42

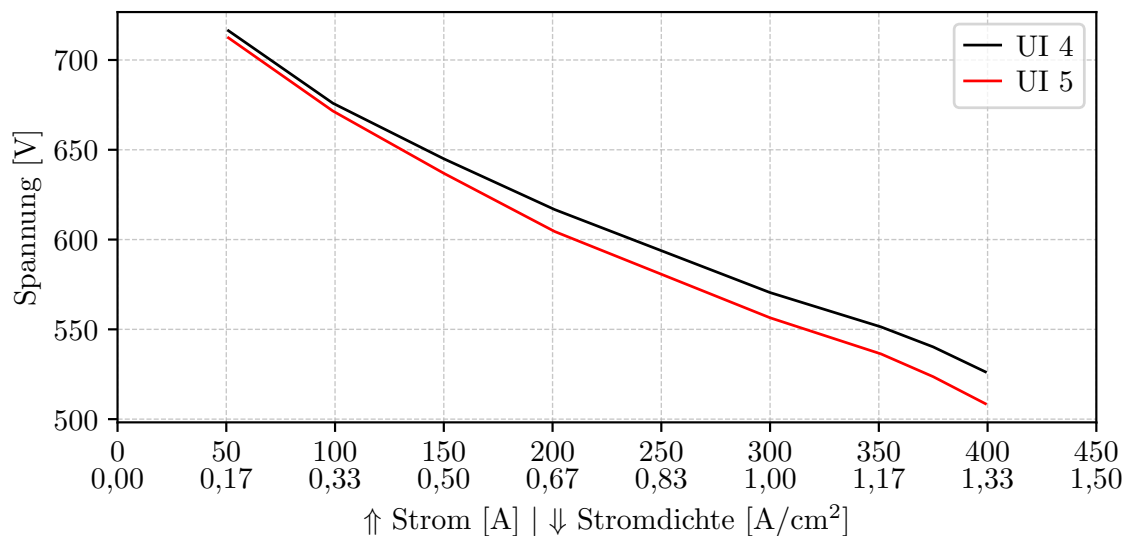
TABELLE A.11.: D1D2 — Prozentuale Änderung der Zellspannung zwischen UI 4 und 5 in Abhängigkeit des anliegenden Stroms.



(b) CV_{mean} der Module D1&D2

ABBILDUNG A.10.: D1D2 — Polarisationskurven 4-5

C1C2 — Spannungs-Sweep



(a) Spannung des Strings C1C2

Strom absolut	[A]	50	100	150	200	300	350	375	400
Stromdichte	[A / cm ²]	0,17	0,33	0,50	0,67	1,00	1,17	1,25	1,33
C1C2 $\Delta UI_{4,5}$	[%]	-0,55	-0,64	-1,25	-1,98	-2,46	-2,73	-3,07	-3,37

TABELLE A.12.: C1C2 — Prozentuale Änderung der Zellspannung zwischen UI 4 und 5 in Abhängigkeit des anliegenden Stroms.

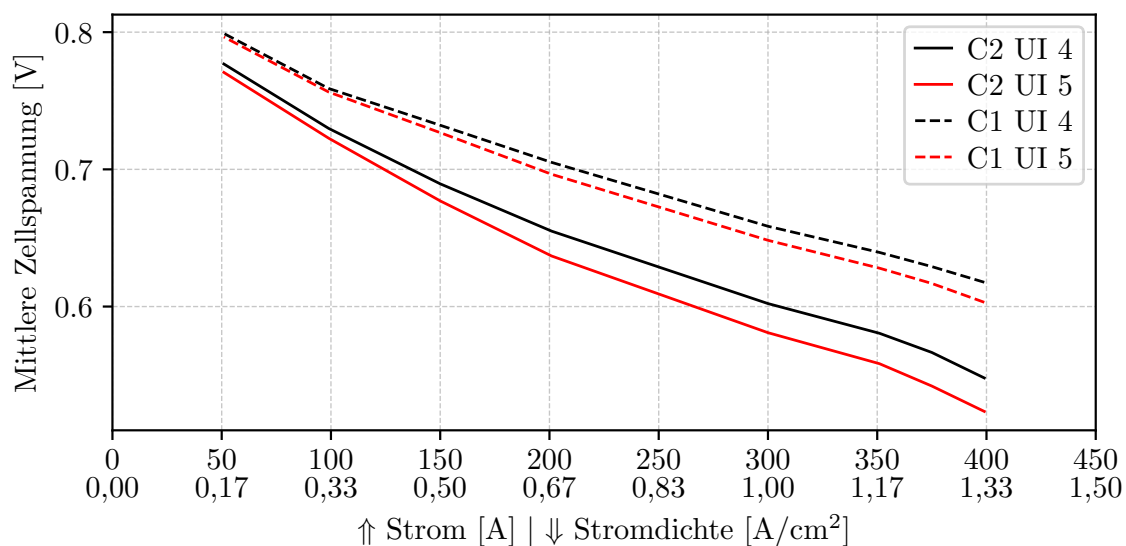
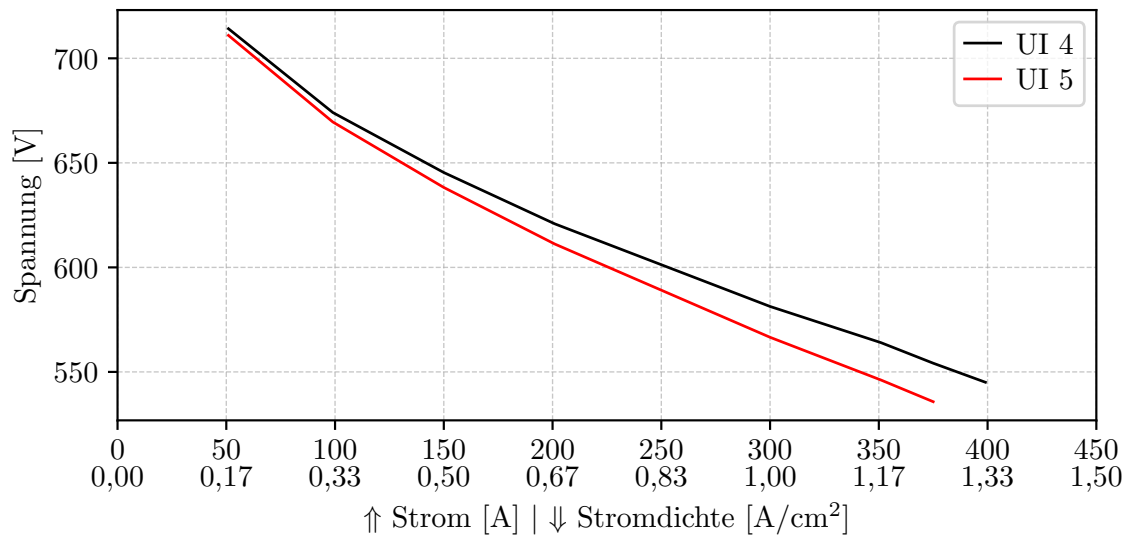
(b) CV_{mean} der Module C1&C2

ABBILDUNG A.12.: C1C2 — Polarisationskurven 4-5

B1B2 — Flüssig-H₂O infolge Temperaturschocks



(a) Spannung des Strings B1B2

Strom absolut	[A]	50	100	150	200	300	350	375	400
Stromdichte	[A / cm ²]	0,17	0,33	0,50	0,67	1,00	1,17	1,25	1,33
B1B2 $\Delta UI_{4,5}$	[%]	-0,45	-0,67	-1,11	-1,56	-2,54	-3,17	-3,32	

TABELLE A.13.: B1B2 — Prozentuale Änderung der Zellspannung zwischen UI 4 und 5 in Abhängigkeit des anliegenden Stroms.

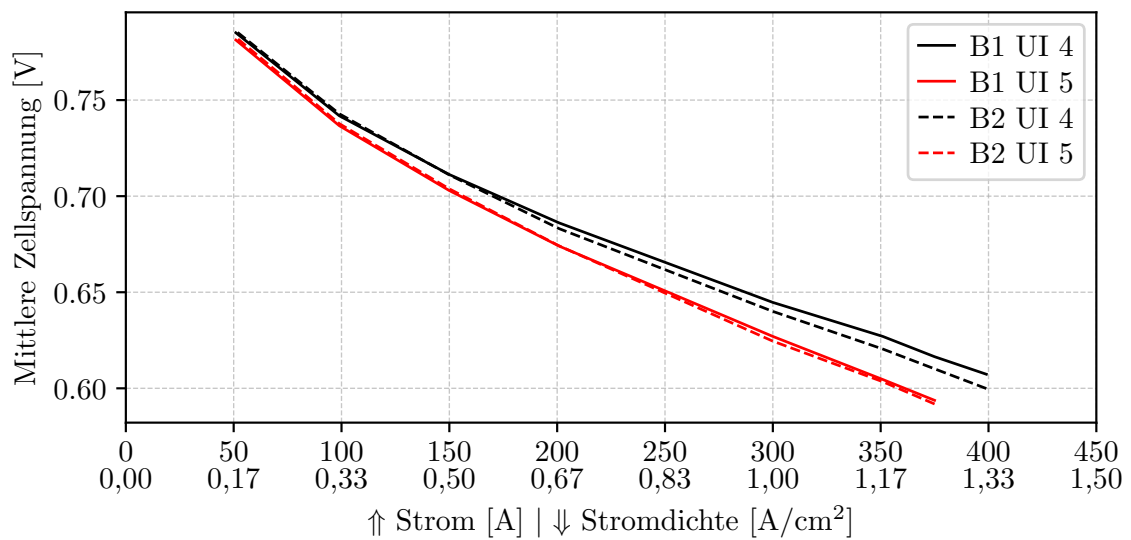
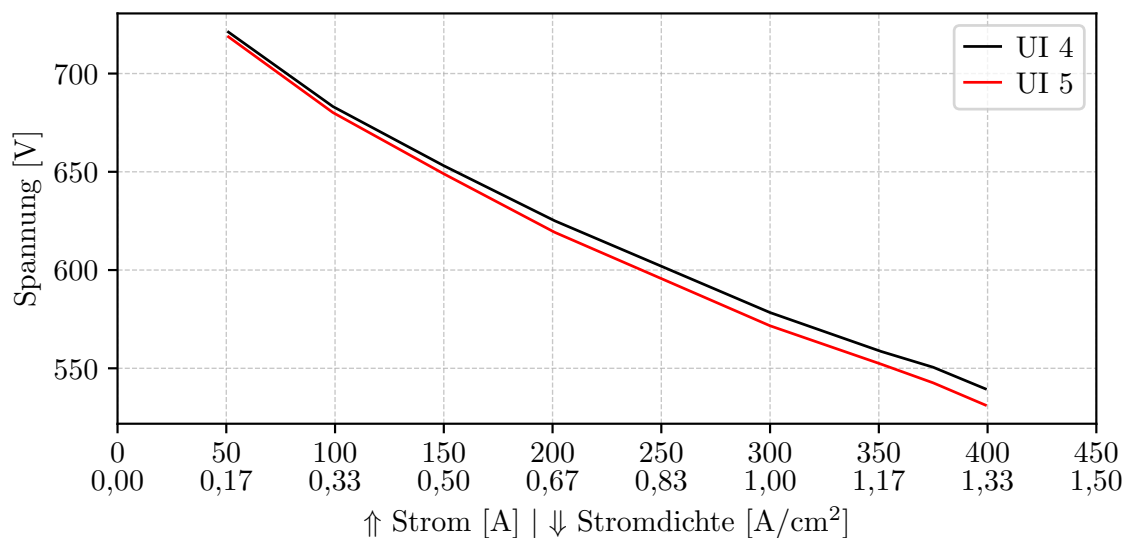

(b) CV_{mean} der Module B1&B2

ABBILDUNG A.14.: B1B2 — Polarisationskurven 4-5

A1A2 — JRC



(a) Spannung des Strings A1A2

Strom absolut	[A]	50	100	150	200	300	350	375	400
Stromdichte	[A / cm ²]	0,17	0,33	0,50	0,67	1,00	1,17	1,25	1,33
A1A2 $\Delta UI_{4,5}$	[%]	-0,33	-0,45	-0,63	-0,94	-1,16	-1,16	-1,44	-1,53

TABELLE A.14.: A1A2 — Prozentuale Änderung der Zellspannung zwischen UI 4 und 5 in Abhängigkeit des anliegenden Stroms.

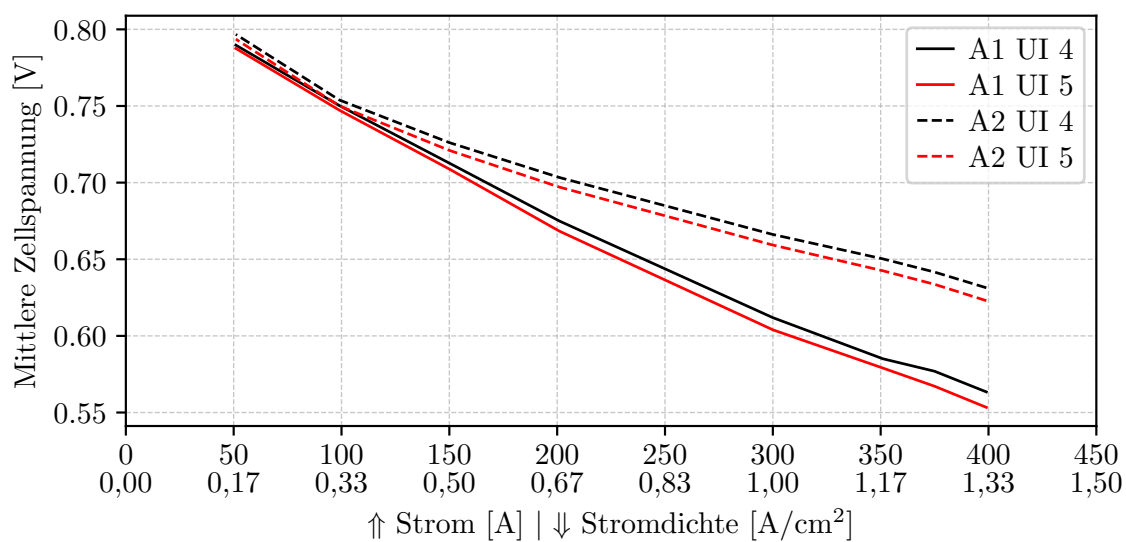
(b) CV_{mean} der Module A1&A2

ABBILDUNG A.16.: A1A2 — Polarisationskurven 4-5