

*Projekt*

**DeepC - Autonomes Unterwasserfahrzeug  
für große Tauchtiefen  
Teilprojekt 3: Brennstoffzellensystem**

*Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts*

*BMBF-Förderkennzeichen:* **03SX104 C**

*Bearbeitungszeitraum:* **01. Januar 2001 – 31. Dezember 2005**

*Berichtsautoren:* **Ludwig Jörissen  
Markus Maier  
Michael Wörz  
Heiko Knaupp**

**Zentrum für  
Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung  
Baden-Württemberg**

Industriestr. 6  
D 70565 Stuttgart

Tel: 0711-7870-0  
Fax: 0711-7870-100

*ausführende Stelle:*

**ZSW / Geschäftsbereich 3  
— Energiespeicherung und -wandlung —**

Helmholtzstraße 8  
D 89081 Ulm

Tel: 0731-9530-0  
Fax: 0731-9530-666

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis.....</b>	<b>II</b>
<b>Einführung.....</b>	<b>1</b>
<b>Aufgabenstellung.....</b>	<b>1</b>
Konzeption des Energieversorgungssystems .....	1
Zelluntersuchungen .....	1
Brennstoffzellenstacks .....	2
Systemintegration und Systemuntersuchungen.....	2
<b>Stand der Technik zu Vorhabensbeginn.....</b>	<b>2</b>
<b>Planung und Ablauf des Vorhabens .....</b>	<b>2</b>
<b>Erzielte Ergebnisse.....</b>	<b>3</b>
Konzeption des Energieversorgungssystems .....	3
Zelluntersuchungen .....	7
Brennstoffzellenstacks .....	19
Systemintegration und Systemuntersuchungen.....	24
Gasrezirkulierung .....	25
Spülgas Rekombinator .....	26
Systemaufbau .....	29
Systeminbetriebnahme .....	32
Zusammenfassung und Ausblick .....	36
<b>Verwertbarkeit der Ergebnisse.....</b>	<b>36</b>

## Einführung

Das Projekt „DeepC – Aktiv autonomes Unterwasserfahrzeug für große Tauchtiefen wurde als Verbundprojekt von 7 Partnern durchgeführt und vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 03SX104 gefördert.

Projektkoordinator: ATLAS ELEKTRONIK mbH, Bremen

Partner: ATI Küste GmbH, Rostock  
AIR Fertigung- Technologie GmbH, Hohen Luckow  
ENITECH Energietechnik und Elektronik GmbH, Bentwisch  
OSAE Gesellschaft für Seevermessung, Bremen  
Technische Universität Ilmenau  
Universität Karlsruhe (TH)  
ZSW, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung  
Baden-Württemberg, Ulm

Informationen zum Gesamtprojekt DeepC unter: <http://www.deepc-auv.de>

## Aufgabenstellung

Die Möglichkeit zur Durchführung von Langzeitmissionen war eines der Ziele des Vorhabens. Hierzu wurde der Einsatz von Brennstoffzellen als primäre Stromquelle vorgeschlagen, da so die Missionsdauer durch die Menge des an Bord mitgeführten Brennstoffs und Oxidationsmittels bestimmt wird. Da im Fahrzeug unter Einsatzbedingungen kein Kontakt zur Außenluft möglich und damit die Abgabe von Verbrennungsabgasen und die Aufnahme von Luftsauerstoff unmöglich ist, wurden reiner Wasserstoff und Sauerstoff als Betriebsstoffe eingesetzt.

Im Rahmen des Vorhabens wurden am ZSW folgende Arbeitspakete bearbeitet:

### **Konzeption des Energieversorgungssystems**

Dieses Aufgabenpaket wurde in Kooperation mit ATI und ENITECH durchgeführt. Die Aufgabe des ZSW bestand darin, eine geeignete verfahrenstechnische Auslegung des Brennstoffzellensystems einschließlich aller Nebenaggregate zu finden. Ferner mussten die elektrischen Schnittstellen sowie die Medienschnittstellen definiert werden.

Die Basis der Auslegungsarbeiten bildete die Energie- und Leistungsanalyse des Fahrzeugs, die von ATI erarbeitet wurde.

### **Zelluntersuchungen**

Der innere Aufbau von Zellen und Stacks für den Einsatz mit Reinwasserstoff und Sauerstoff erfordert gegenüber den Verhältnissen in Wasserstoff-Luft-Zellen Veränderungen. Diese werden vor allem durch die Notwendigkeit verursacht, die Reaktanden Wasserstoff und Sauerstoff vollständig in der Zelle umzusetzen. Ferner wird die Zelle im Einsatzfall nicht bei konstanter Orientierung betrieben, sondern sie muss in der Ab- und Auftauchphase sowie bei Kurvenfahrten ohne nennenswerten Leistungsverlust geneigt werden können.

Die konstruktiven Veränderungen erstrecken sich außerdem auf den Austrag von Produktwasser als auch auf die Vermeidung der Bildung so genannter Hot-Spots, an denen die Gefahr besteht, dass durch Wärmentwicklung die Elektrolytmembran zerstört werden kann.

Die Zelluntersuchungen schließen auch die Auswahl der Membran-Elektrode-Anordnungen (MEA) sowie der Gasdiffusionslagen (GDL) mit ein.

### **Brennstoffzellenstacks**

In diesem Arbeitspaket erfolgt die Umsetzung der während der Zelluntersuchungen gefundenen Modifikationen in Brennstoffzellenstapel. Die Gestaltung der Medieneinspeisung sowie die interne Medienverteilung und die Anpressung der Stromableiterplatten müssen optimiert werden. Zusätzlich muss eine geeignete für Sauerstoff taugliche Dichtungstechnik gefunden werden.

Die Stacks werden außerdem einer Prüfstandserprobung unterzogen.

### **Systemintegration und Systemuntersuchungen**

In diesem Arbeitspaket werden die Ergebnisse der Auslegungsarbeiten sowie der Zell- und Stackuntersuchungen zusammengefasst und Brennstoffzellenmodule zum Einbau ins DeepC-Fahrzeug aufgebaut und getestet.

In Prüfstandstest am Vollsistem werden die Betriebsführungsparameter für die Systemsteuerung ermittelt.

## **Stand der Technik zu Vorhabensbeginn**

Am ZSW wurden bis zum Vorhabensbeginn verschiedene Polymer Elektrolytmembran Brennstoffzellen (PEFC) System aufgebaut. Die typische Leistungsklasse betrug 1,2 kW. Die eingesetzten Stacks waren für den Betrieb mit Wasserstoff und Luft in einer vorgegebenen Orientierung vorgesehen. Der Einsatz der Systeme war bevorzugt für Lehr-, Ausbildungs- und Demonstrationszwecke. In diesem Zusammenhang wurde auch ein Stack für den Demonstrationsbetrieb mit Reinwasserstoff und Sauerstoff gebaut und am Forschungszentrum Jülich in ein System integriert. Die Stacks des ZSW sind elektrisch in reihe geschaltet, die Medienversorgung entspricht einer hydraulischen Parallelschaltung.

## **Planung und Ablauf des Vorhabens**

Die Planung der Arbeiten erfolgte in enger Abstimmung mit den Partnern ATI und ENITECH. Die zeitliche Koordination erfolgte auf Basis der durch die Projektleitung erarbeiteten Gesamtzeitpläne.

Über den Fortschritt der Arbeiten wurde bei regelmäßigen Projekttreffen sowie in Kurzberichten an die Projektleitung berichtet. Zusammenfassende Berichte wurden halbjährlich über die Projektleitung an den PTJ übermittelt.

Basierend auf den Ergebnissen der bisherigen Stackentwicklung wurden zunächst für verschiedene Gasverteilerfelder die Sensitivität der Stackleistung bezüglich der Stackneigung in Rolllage und Nicklage ermittelt.

Parallel dazu wurden Systemauslegungsarbeiten gestartet und mit ATI abgestimmt. Ursprünglich wurde von einem Einhüllenfahrzeug ausgegangen. Das Brennstoffzellensystem sollte aus insgesamt 3 Stacks mit einem gemeinsamen Versorgungssystem bestehen. Im Zuge der Auslegungsarbeiten für das Gesamtfahrzeug wurde eine Umkonstruktion auf ein Zweihüllenfahrzeug vorgenommen. Aus diesem Grund mussten die verfahrenstechnischen Auslegungsarbeiten erneut aufgenommen werden, das Gesamtsystem geteilt und kompaktiert in je eine Hülle integriert werden.

Die hardwareorientierten Arbeiten wurden mit der Auswahl von MEAs und GDLs fortgesetzt. Beim Materialtest ergaben sich Schwierigkeiten durch Lochbildung im Randbereich der Elektrolytmembranen, die eine vollständige Neukonzeption des Dichtungskonzepts erforderlich machten. Durch diese Schwierigkeiten mussten erhebliche Verzögerungen in der Entwicklung sowie erhebliche Mehrkosten hinsichtlich der einzusetzenden Materialien in Kauf genommen werden.

Nach dem vorläufigen Abschluss der konstruktiven Arbeiten wurden Vollstacks gebaut, zu Systemmodulen integriert und am Prüfstand sowie mit Hilfe des bei ENITECH aufgebauten Steuerungssystems in Betrieb genommen. Dauertests am Prüfstand zeigten die prinzipielle Einsatzfähigkeit der Brennstoffzellenmodule unter den durch das Fahrzeug vorgegebenen Bedingungen.

## Erzielte Ergebnisse

Die folgenden Kapitel geben eine Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse, über die im Verlauf des Vorhabens in den jeweils halbjährlich vorgelegten Zwischenberichten bereits informiert wurde.

### **Konzeption des Energieversorgungssystems**

In Vorgesprächen mit ATI und ENITECH wurde festgelegt, dass die Stromversorgung des DeepC-Fahrzeugs hybridisiert mit Akkumulatoren und Brennstoffzellen ausgeführt werden soll. Die Dimensionierung der Akkumulatoren sollte dem Fahrzeug Spitzenlast bereitstellen können sowie bei vollständigem Ausfall des Brennstoffzellensystems noch eine Restbetriebszeit von mindestens einer Stunde bei Volllast ermöglichen. Das Brennstoffzellensystem sollte analog zu den anderweitig am ZSW hergestellten Hybridsystemen als „On-board“ Ladegerät für die Akkumulatoren betrieben werden.

Für den bei Antragstellung vorgesehene Aufbau des DeepC-Fahrzeugs in Einhüllenbauweise wurde eine Grobauslegung des Brennstoffzellensystems anhand folgender Rahmendaten vorgenommen:

- Arbeitspunkt des Brennstoffzellenstapels 50A bei einer mittleren Zellspannung von 0,6 V.
- Leistungsanforderung ab Stackausgang 1,8 kW bis 3,6 kW.
- Stack Arbeitstemperatur < 70 °C

Darauf aufbauend wurde vorgeschlagen, ein gemeinsames verfahrenstechnisches Modul aufzubauen, den Stack jedoch in drei separat abschaltbare Module zu je 40 Zellen aufzuteilen, um bei Ausfall einer Zelle das Brennstoffzellensystem weiter betreiben zu können.

Um bei vollständigem Gasumsatz im Brennstoffzellensystem die Ausschleusung des Produktwassers gewährleisten zu können sowie die Ansammlung von Wassertropfen in den Gasverteilerfeldern und daraus resultierende Verarmungszonen zu unterdrücken, musste eine Umwälzungseinrichtung für Wasserstoff und Sauerstoff vorgesehen werden. Die im Betrieb notwendige Produktwasserausschleusung sollte mittels einer durch mechanische Pumpen getriebenen Medienrekycling sowohl auf der Wasserstoff- als auch auf der Sauerstoffseite bewerkstelligt werden. Das im Gaskreislauf auf der Sauerstoffseite (Kathode) anfallende Produktwasser aus dem Brennstoffzellenstapel sollte in einem Wasserabscheider gesammelt werden.

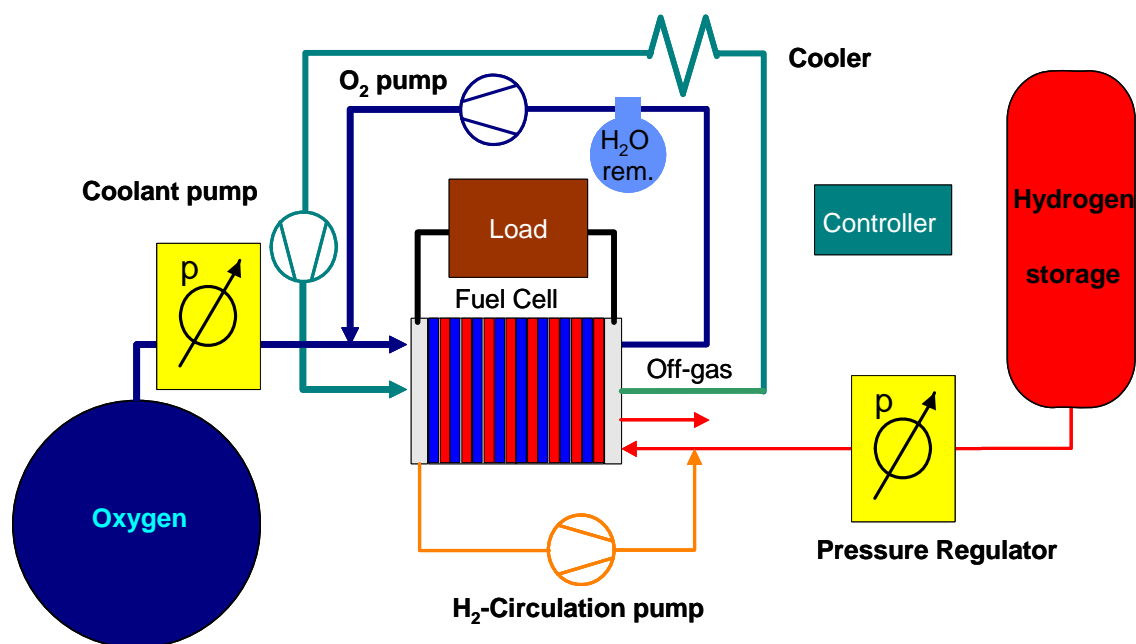


Abbildung 1: Grundkonzeption des Brennstoffzellensystems

Vorversuche zeigten, dass im tatsächlichen Brennstoffzellenbetrieb ebenfalls Kondensatanfall auf der Wasserstoffseite (Anode) auftritt. Daher musste auch im Anodenkreislauf ein Kondensatabscheider vorgesehen werden.

Die Brennstoffzellenstacks werden mit demineralisiertem Wasser als Kühlmedium gekühlt. Da das Kühlmedium im elektrischen Kontakt mit den Zellen steht, muss zur Vermeidung von Korrosion und parasitärer Ströme auf einen möglichst geringen Leitwert des Kühlmittels geachtet werden. Aus diesem Grund wurde eine Ionentauscherpatrone im Kühlkreislauf vorgesehen, die entstehende Spuren an Korrosionsprodukten aufnehmen kann.

Die Grundkonzeption des Brennstoffzellenmoduls wurde in ein verfahrenstechnisches R&I-Schema (Abbildung 2) überführt

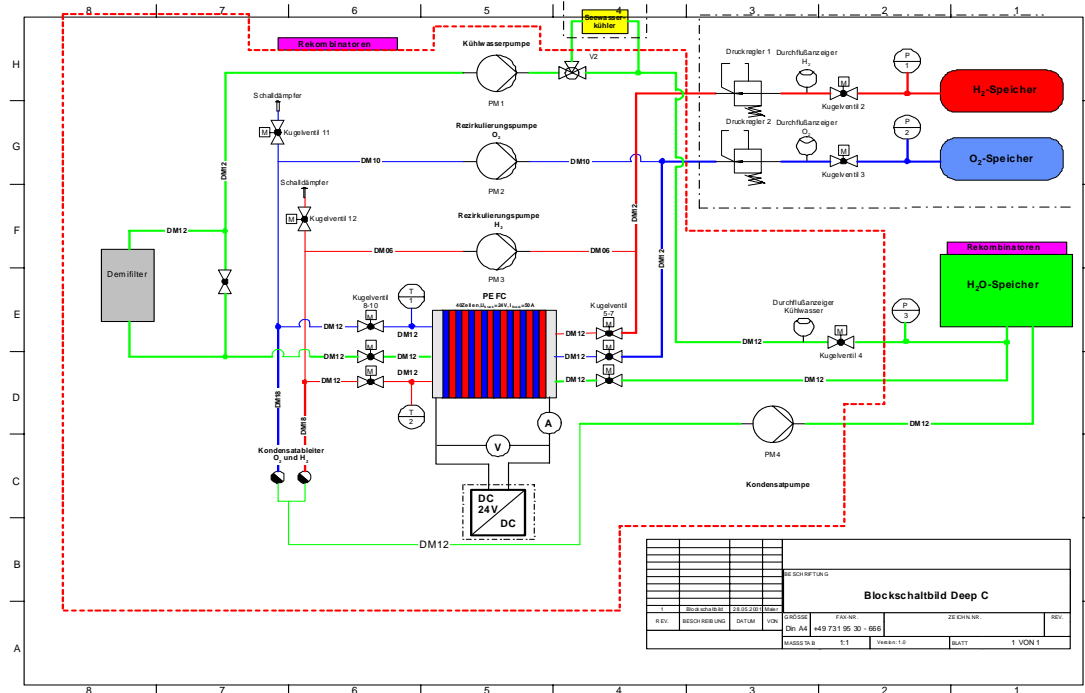


Abbildung 2: Ursprüngliches R&I-Schema eines einzelnen Brennstoffzellenmoduls. Die Systemgrenze ist rot gestrichelt eingezeichnet.

Basierend auf der Grundkonzeption des Brennstoffzellensystems wurden erste Auslegungsrechnungen zur Dimensionierung der gastechischen Komponenten sowie zum Betriebsverhalten des Systems mit den zu eingesetzten Gasqualitäten durchgeführt. Aus Kosten- und Verfügbarkeitsgründen wurde festgelegt, dass die höchste einzusetzende Gasqualität dem Standard 5.0 (Reinheit 99.999%) entsprechen kann. Bei vollständiger Nutzung des vorgesehenen Tankinhalts werden bei dieser Gasqualität eine Gesamtmenge von mehr als 30 l Inertgasen (typischerweise Stickstoff) in das System eingebracht. Die Inertgase sammeln sich sowohl im Wasserstoff- als auch im Sauerstoffkreislauf an so dass beim gegebenen Systembinnenvolumen dadurch der Systemdruck auf zu hohe Werte gestiegen wäre. Aus diesem Grund musste im System eine Spüleinrichtung zur Inertgasentfernung vorgesehen werden. Zur Beseitigung die beim Spülen auftretenden Verluste an Wasserstoff und Sauerstoff musste am Spülausgang eine geeignete Rekombinationseinheit vorgesehen werden.

Als Betriebsüberdruck des Brennstoffzellenstapels wurde ein Bereich von 0,5 bar bis 1 bar festgelegt, der über einen geeigneten Druckminderer eingestellt werden muss. Aus Gründen der Energieeffizienz wurde eine Gasumwälzung über Treibstrahlpumpen (Venturidüsen) gewählt. Eine erste Sicherheitsanalyse legte die Trennung der Kondensatbehälter des Wasserstoffkreislaufs und des Sauerstoffkreislaufs nahe.

Zur zuverlässigen Einstellung des Betriebsdrucks mussten daher Druckminderer eingesetzt werden, welche den Druck am Stackeingang mittels einer separaten Referenzleitung messen und entsprechend einstellen können.

Die grundlegende Änderung der Hüllenform des Fahrzeugs in eine Doppelrumpfkonstruktion machte eine Änderung des gesamten Stromerzeugungsmoduls erforderlich, welches jetzt aus zwei vollständig getrennten Brennstoffzellensystemen mit einer Nennleistung von je 1,8 kW aufgebaut wird. Jedes Modul enthält zwei elektrisch in Reihe geschaltete

Brennstoffzellenstacks mit einer Nennleistung von 900 W. Die Medienversorgung erfolgt parallel. Das zugehörige R&I-Schema ist in Abbildung 3 dargestellt.

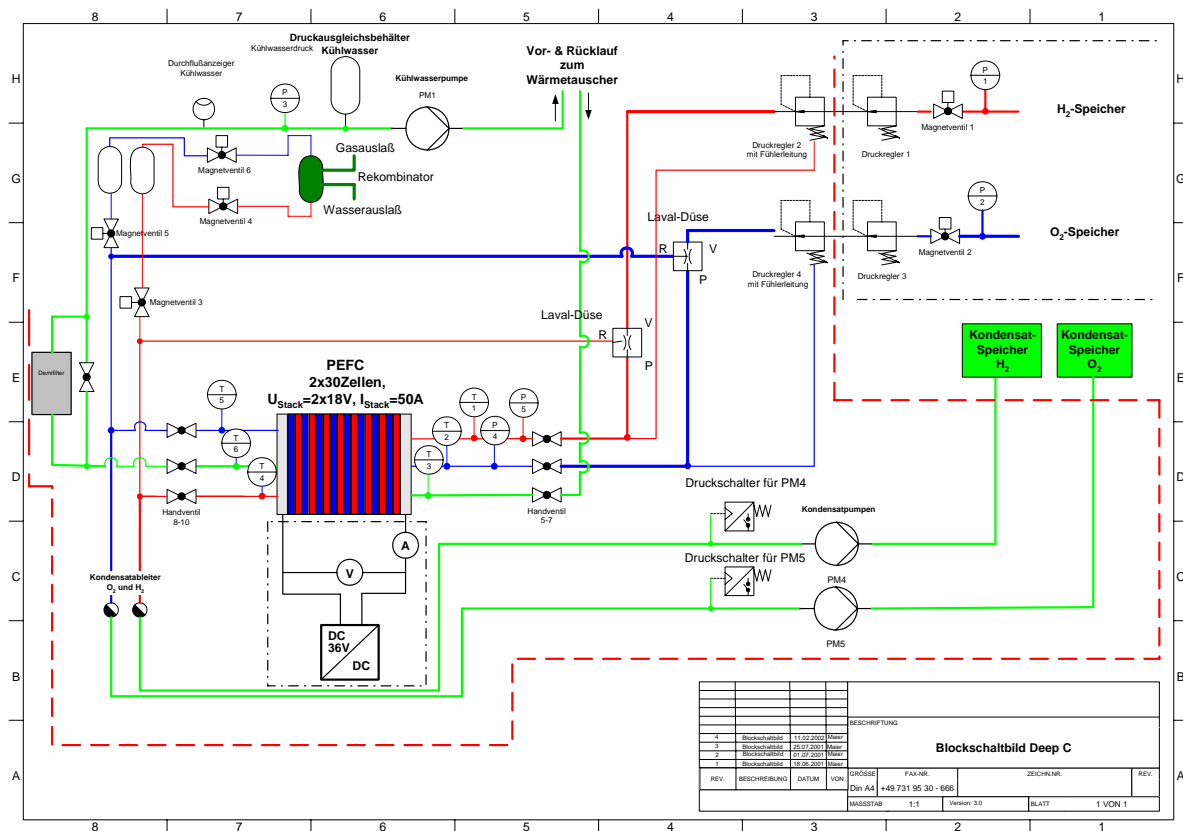


Abbildung 3: Überarbeitetes R&I-Schema des Doppelstackmoduls

Diese erweiterte Systemkonzeption bildete die Basis für die Fortschreibung der Detailauslegung des Brennstoffzellenmoduls. Im Verlauf der Arbeiten ergaben sich die folgenden Veränderungen

- Vornehmlich aus Platzgründen musste die ursprünglich vorgesehene Ionenaustauscherpatrone verzichtet werden. Die Gewährleistung eines niedrigen Leitwerts muss durch regelmäßigen Austausch des Kühlmediums erfolgen.
- Zur Entfernung von Partikeln aus dem Sauerstoffkreislauf wurde eine Filterpatrone eingesetzt.
- Zur Steigerung der Lebensdauer der Elektrolytmembranen und der nahe dem BZ-Modul untergebrachten Leistungselektronik wurde die Betriebstemperatur der Stacks auf 50 °C gesenkt.
- Aus Platzgründen konnten keine Zyklonabscheider zur Ausschleusung des Produktwassers verwendet werden. Zur Verbesserung der Wasserausschleusung und zur Einstellung des Taupunkts wurden die eingesetzten Kondensatabscheider mit einer Kühlwendel versehen.
- Die Rekombinationseinheit für Spülgase wurde als elektrochemischer Membranreaktor in Form einer kurzgeschlossenen Brennstoffzelle ausgeführt.



- Die Produktwasserausschleusung erfolgt über Druckstoß aus den im Rekombinator angebrachten Zwischenbehältern.
- Die Rekombinationseinheit wurde ins Brennstoffzellen Ver- und Entsorgungsmodul verlagert.

Abbildung 4 zeigt das zur Herstellung der Einbaumodule verwendete R&I Schema.

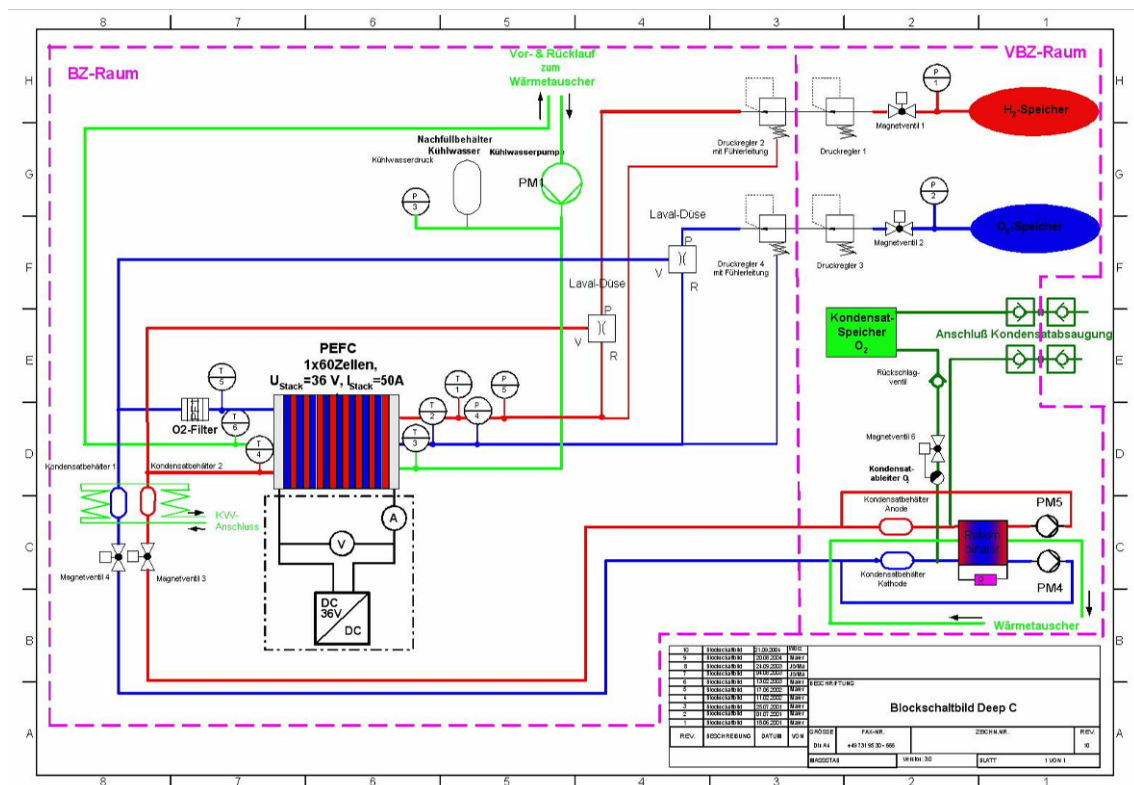


Abbildung 4: Endgültiges R&I-Schema der Einbaumodule

## Zelluntersuchungen

Die Produktwasserentfernung aus den Brennstoffzellenstacks ist abhängig von der Fahrtrichtung des Fahrzeugs. Während des Betriebs des Fahrzeugs werden keine lang anhaltenden Rollbewegungen erwartet. Während des Ab- und Auftauchens des Fahrzeugs tritt jedoch eine lang dauernde Veränderung der Nicklage auf. Zur Minimierung von Flutungseffekten in diesem Betriebsmodus werden die Brennstoffzellenstacks quer zur Fahrtrichtung eingebaut. Zur Abschätzung der Auswirkungen auf die Leistungsdichte der Brennstoffzellenstacks wurden Kurzstacks mit verschiedenen Gasverteilerstrukturen aufgebaut und die Abhängigkeit der Leistungsdaten von der Rotation um die Stack-Längsachse untersucht. Ferner wurde das Umsatzverhalten auf der Wasserstoff- und Sauerstoffseite untersucht.

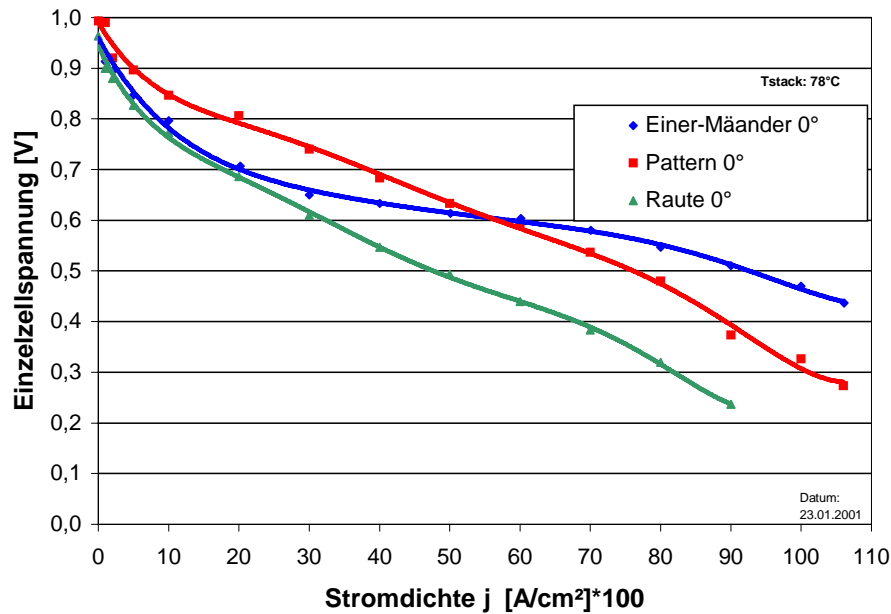


Abbildung 5: Abhängigkeit der Kennlinien von Kurzstacks von der Gestaltung des Gasverteilerfelds

Abbildung 5 zeigt die Ergebnisse für mäanderförmige Gasverteiler im Vergleich zu verschiedenen „Pfostenstrukturen“. Man erkennt, dass das Mäanderfeld die höchsten Stromdichten zulässt. Ferner zeigte dieses Verteilerfeld die geringste Empfindlichkeit gegenüber Flutungseffekten. Dies kann durch den verbesserten Austrag von Wassertröpfchen in dieser Struktur erklärt werden.

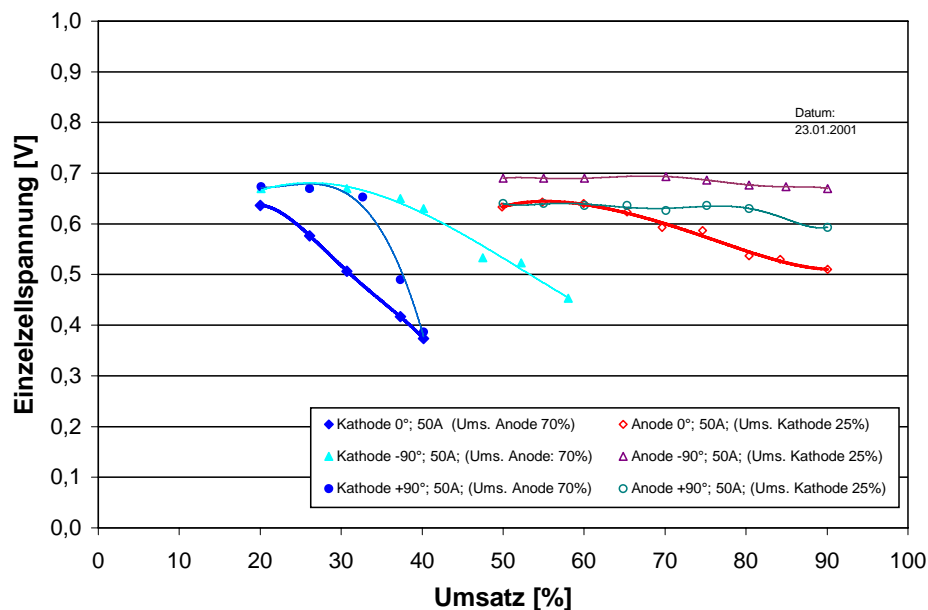


Abbildung 6: Abhängigkeit des Umsatzverhaltens eines Kurzstacks mit Mäanderflowfield am Auslegungspunkt (50 A) von der Rotationslage um die Stacklängsachse.

Abbildung 6 zeigt die Umsatzkennlinien von Kurzstacks am Auslegungspunkt (50 A). Man erkennt, dass wasserstoffseitig Umsätze bis 90 % ohne nennenswerte Leistungseinbuße zu

erreichen. Sauerstoffseitig sind zum sicheren Betrieb bei allen Nicklagen nur Umsätze bis 30 % möglich. Dies macht hohe kathodenseitige Rezyklierungsraten erforderlich.

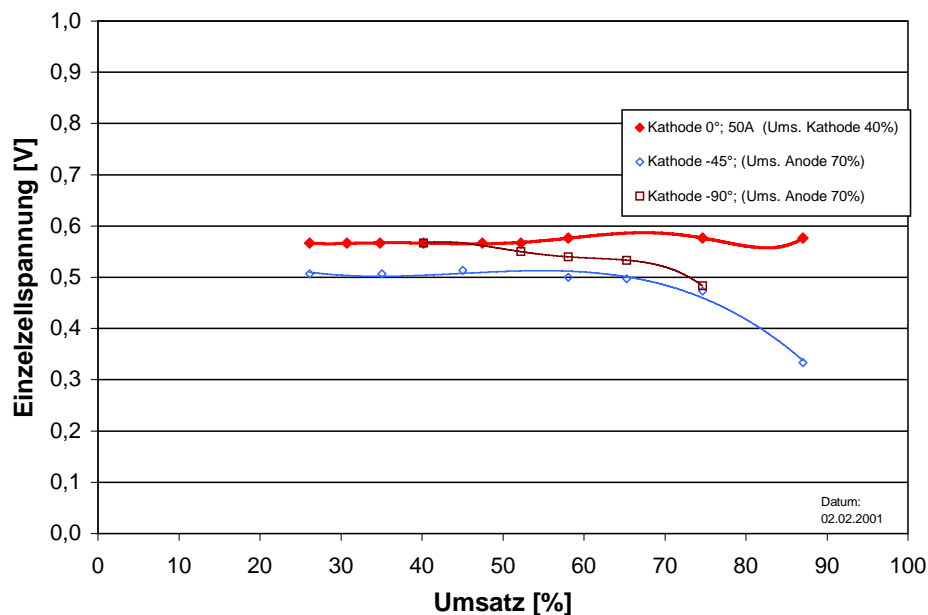


Abbildung 7: Umsatzkennlinie eines Kurzstacks im Auslegungspunkt (50 A).

Abbildung 7 zeigt die kathodenseitige Umsatzkennlinie eines Kurzstacks mit „Pföstchenflowfield“. Man erkennt eine erheblich verringerte Umsatzabhängigkeit auch bei Abweichungen von der Normallage. Generell ist aber ein geringeres Spannungsniveau im Vergleich zu Mäanderflowfields zu erkennen.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde beschlossen, die Brennstoffzellenstacks mit mäanderförmigen Flowfields auf Seiten der Kathode und der Anode einzusetzen.

Als Membran Elektroden Anordnung (MEA) und Gasdiffusionslagen wurden Materialien der ausgewählt, die auf Basis von Nafion 112 hergestellt sind. Die MEAs in Kombination mit den vom Hersteller vorgeschlagenen Gasdiffusionslagen zeigen eine zufrieden stellende Leistungsdichte. Die geforderte mittlere Zelleistung von 30 W konnte erzielt werden. Bei Variation der Gasdiffusionslagen wurde gefunden, dass Materialien der Firma SGL-Carbon eine Erhöhung der mittleren Zelleistung erwarten lassen. Abbildung 8 zeigt die Kennlinie eines 5-zelligen Kurzstacks unter Bedingungen, wie sie dem späteren Einsatz nahe kommen. In Kurzzeitexperimenten wurde sogar eine mittlere Zelleistung von knapp 50 W gemessen. Diese Ergebnisse konnten in Dauerversuchen bestätigt werden.

Bedauerlicherweise erwiesen sich die verfügbaren Nafion 112 basierten MEAs als unerwartet empfindlich bezüglich Lochbildung im Randbereich. Als Ursache wird Wasserstoffdiffusion durch die vergleichsweise dünne Membran vermutet, der im Randbereich am metallischen Dichtrahmen auf der Sauerstoffseite reagiert und dadurch so genannte Host-Spots bildet, welche auf die Dauer bei Druckstößen, wie sie z.B. bei der Inbetriebnahme bzw. Außerbetriebsetzung des Systems auftreten zu Membranschäden führen.

Das Problem wurde mit dem Hersteller besprochen, wobei verschiedene Lösungsansätze (z.B. Verwendung einer dickeren Membran bzw. Anbringen einer Schutz- und Verstärkungsfolie im Randbereich) vorgeschlagen wurden.

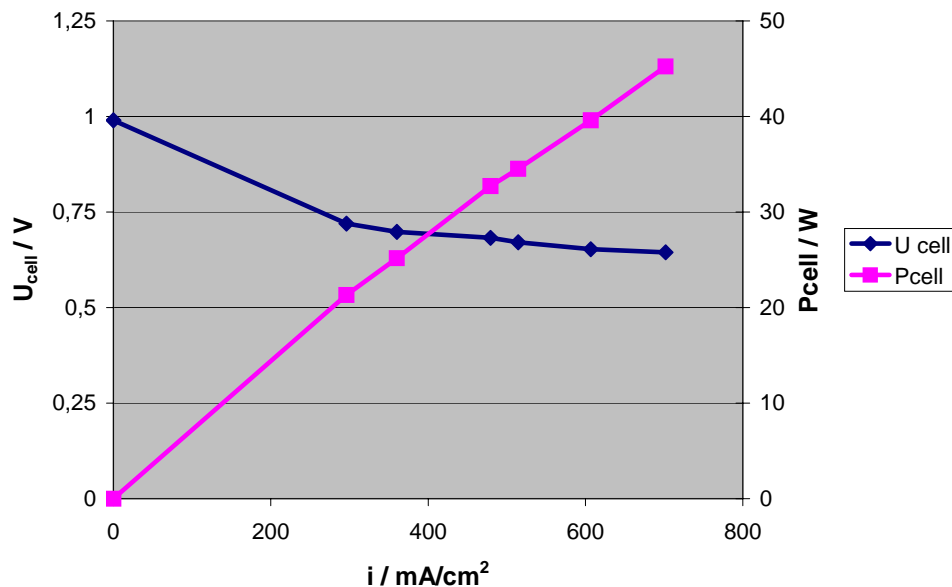


Abbildung 8: Kennlinie eines 5-zelligen Kurzstacks unter Verwendung modifizierter Gasdiffusionslagen.

P: Atmosphärendruck, T: 67 °C, Anodenumsatz: 70 %, Kathodenumsatz: 35 %

In Abbildung 9 sind die an einem 5-zelligen Stack (IfN 220) gemessenen Kennlinien von MEAs mit optimierten Gasdiffusionslagen dargestellt als Funktion der Variation der Betriebsparameter dargestellt. Der Stack war mit konventionellen MEAs auf Basis von Nafion 112, das heißt ohne Randverstärkung, aufgebaut.

Der angestrebte Auslegungspunkt von 600 mV mittlerer Zellspannung bei einer Stromdichte von 500 mA/cm<sup>2</sup> konnte sicher erreicht werden. Man erkennt ferner, dass im Durchflussbetrieb bei Atmosphärendruck (Anodenumsatz 70%, Kathodenumsatz 25%) nahezu keine geringe Abhängigkeit der Kennlinie von der Betriebstemperatur und den Befeuchtungsbedingungen an der Kathode vorhanden ist.

Im Rezyklierbetrieb unter einem Druck von 2 bar auf der Anoden- und Kathodenseite wurden bei niedrigen Stromstärken starke Flutungseffekte beobachtet. Diese waren erwartungsgemäß besonders stark auf der Kathodenseite ausgeprägt. Die Flutungsprobleme konnten durch Integration einer Kühlschleife am kathodenseitigen Kondensatabscheider minimiert werden. Es konnte damit ein kontinuierlicher Betrieb bei einer Stromdichte von 500 mA/cm<sup>2</sup> über mehrere Stunden gefahren werden. Die zugehörige Kennlinie ist ebenfalls in Abbildung 9 dargestellt.

Bedauerlicherweise trat bei den anfänglichen Kurzstackversuchen nach einer Dauerbetriebsphase von weniger als 200 Stunden ein Membranversagen in der Nähe des Kathodenversorgungschanals auf, was zu einer Zerstörung des Stacks führte.

Post-Test Untersuchungen von in Vorversuchen zu unterschiedlichem Grad geschädigten MEAs ergab eine starke Neigung der MEAs zur Lochbildung im kathodenseitigen, nicht aktiven Bereich zwischen GDL und Dichtschnur. Ursächlich hierfür waren neben Delaminationen und Faltenbildung in der Schutzschicht auch kleine, punktförmige Anschmelzungen auf der Kathodenseite, die vermutlich durch Ablagerungen von Ruß bzw. Graphitstaub verursacht werden, wie durch mikroskopische Untersuchungen an MEAs nach erfolgten Langzeitversuchen gezeigt werden konnte.

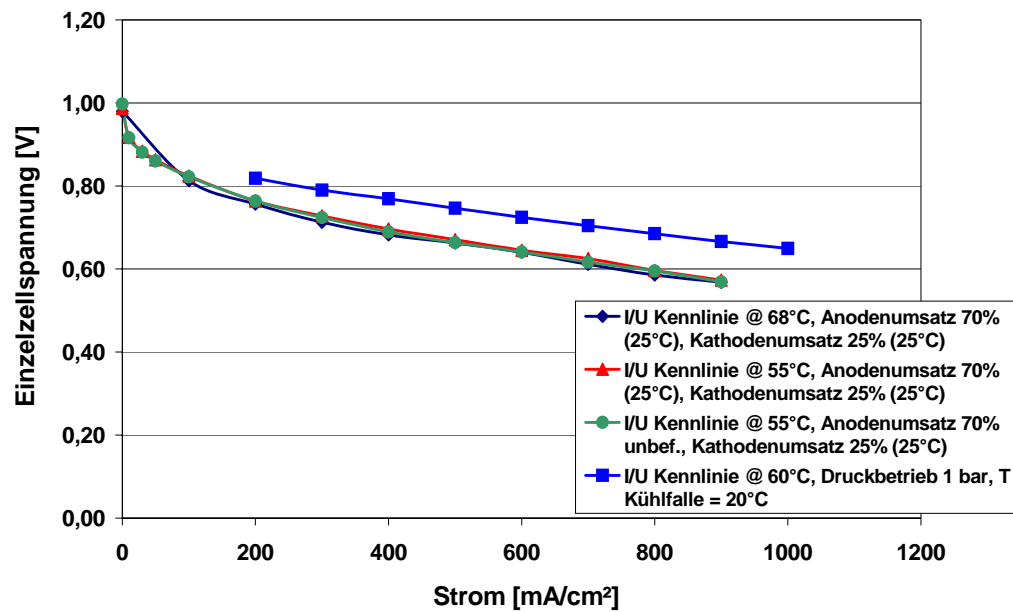


Abbildung 9: Kennlinie eines 5-zelligen Stacks (IfN 220) unter verschiedenen Betriebsbedingungen.

In Abbildung 10 ist ein mikroskopischer Befund am Beispiel einer unverstärkten Nafion 117 Membran dargestellt. Die punktförmige Schwächung der Membran kann im weiteren Verlauf des Betriebs zur Ausbildung eines Lochs und damit zu Gasübertritten führen. Abbildung 11 zeigt einen ähnlichen Befund am Beispiel einer MEA eines anderen Herstellers. Hier sind zusätzlich am Grund der Vertiefungen Partikelreste zu erkennen.



Abbildung 10: Kathodenseitige Anschmelzung im nicht aktiven Bereich einer Nafion 117-Folie.

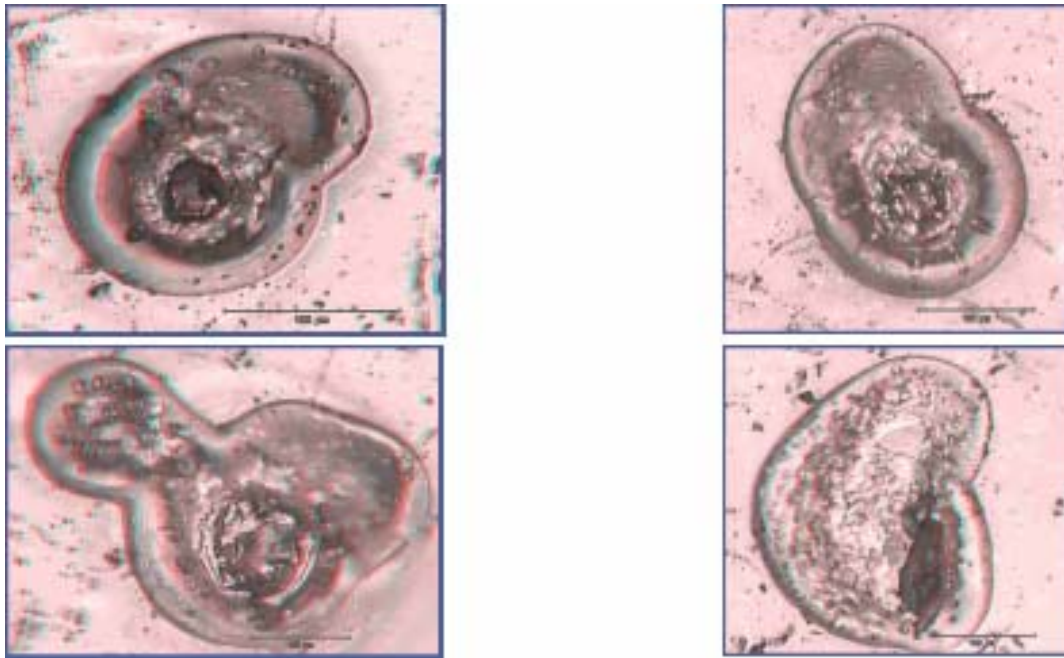
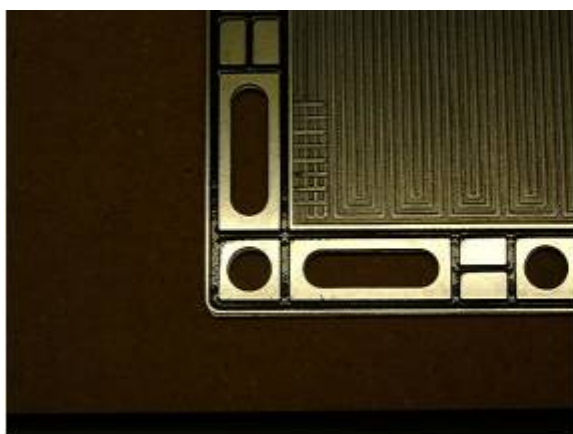
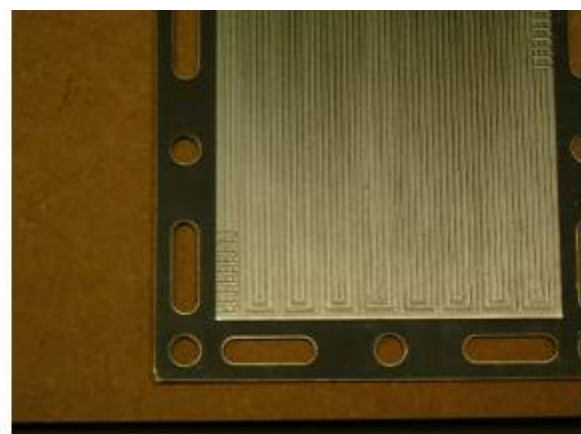


Abbildung 11: Kathodenseitige Anschmelzungen im Randbereich einer verstärkten GORE 5620 Folie. Man erkennt am Grund der Vertiefungen Reste von Partikeln.

Die Graphitstaubpartikel stammen wahrscheinlich aus den als Gasdiffusionslage eingesetzten russbelegten Graphitpapieren, die trotz Fixierung durch PTFE-Suspension staubförmige Partikel abgeben können. Aus Variationen der Betriebsparameter Druck und Temperatur wurde ersichtlich, dass die Wahrscheinlichkeit der Membranschwächung und der folgenden Lochbildung mit steigender Betriebstemperatur und steigendem  $O_2$ -Partialdruck zunimmt. Durch Integration eines Partikelfilters sowie durch Begrenzung der Dauerbetriebstemperatur auf Werte kleiner  $50\text{ }^\circ\text{C}$  sowie des Betriebsdrucks auf Werte kleiner  $1,3\text{ bar}_{\text{abs}}$  konnten die oben beschriebenen Effekte minimiert werden. Ferner werden die Gasdiffusionslagen, die vom Hersteller mit möglichst geringem Staubanteil geordert werden, vor dem Einbau zusätzlich mittels eines Industriestaubsaugers entstaubt.



a)



b)

Abbildung 12: Vergleich der Standard Dichtung a) mit dem neuen Flachdichtungskonzept b).

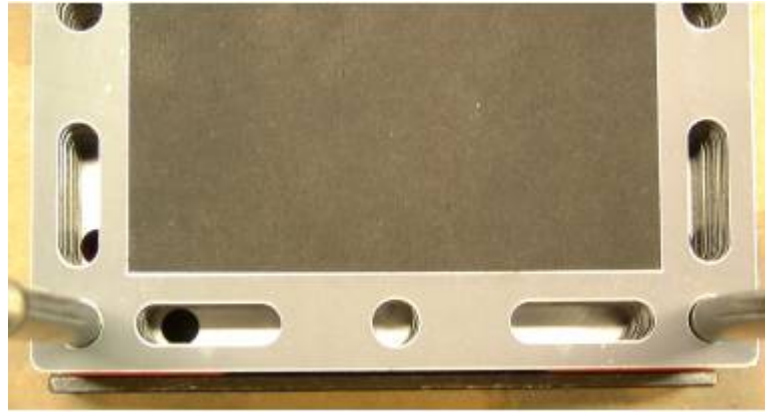


Abbildung 13: Draufsicht auf die Kathodenseite des Stacks mit modifiziertem Dichtkonzept während der Montage.

Zur Minimierung der freien Fläche zwischen GDL und Dichtung wurde auf der Sauerstoffseite in Kooperation mit dem Dichtungslieferanten ein durch eine dünne Fluorpolymerschicht beschichteter Edelstahlrahmen als „schnurlose“ Dichtung entwickelt.

Abbildung 12 zeigt einen Vergleich des Standard-Dichtungskonzepts mit dem neu entwickelten Flachdichtungskonzept. Abbildung 13 zeigt eine Draufsicht auf einen Stack während der Montage. Man erkennt deutlich, dass die thermisch schlecht kontaktierte Fläche zwischen Dichtrahmen und Aktivfläche minimiert werden konnte.

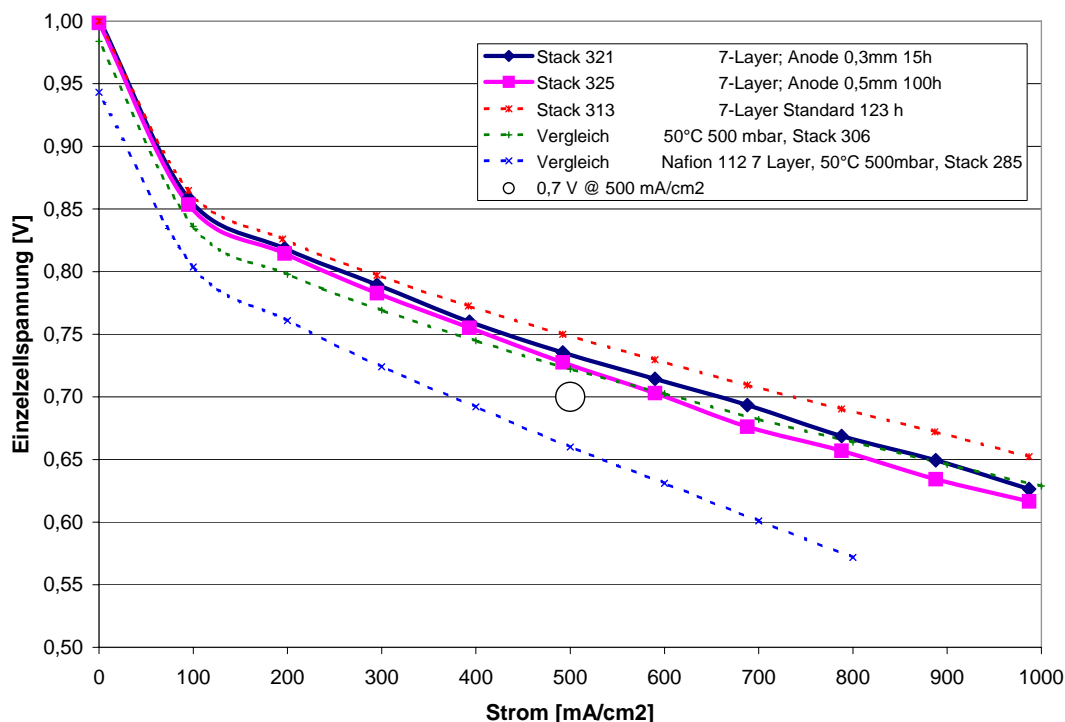


Abbildung 14: Vergleich der Kennlinien von Stacks, die mit Nafion 112 basierten 7-Layer MEAs und dem neu entwickelten Flachdichtungskonzept hergestellt wurden.

In Abbildung 14 ist ein Vergleich der Kennlinien von Kurzstacks nach dem neu entwickelten Dichtungskonzept mit Stacks, die nach dem Standard-Dichtungskonzept aufgebaut wurden, dargestellt. Hierbei wurde zusätzlich die Tiefe des Anodenkanals variiert. Man erkennt, dass

die nach dem neuen Dichtungskonzept aufgebauten Stacks (#321 und #325) vergleichbare Leistungsdaten zeigen.

In Abbildung 15 sind Kennlinien verschiedener 5-zelliger Versuchsstacks unter den Bedingungen des Einsatzes im System dargestellt. Man erkennt, dass MEAs basierend auf einer Nafion 112 Membran und GORE 5620 MEAs bei höherer als der Auslegungsleistungsdichte betrieben werden können. Erwartungsgemäß zeigen MEAs mit Nafion 117 Membranen geringere Leistungsdichten.

Die Versuche zeigen deutlich, dass aus Effizienz und Leistungsgründen für die endgültigen Systeme GORE 5020 MEAS oder MEAs unter Verwendung von Nafion 112 bevorzugt eingesetzt werden sollten.

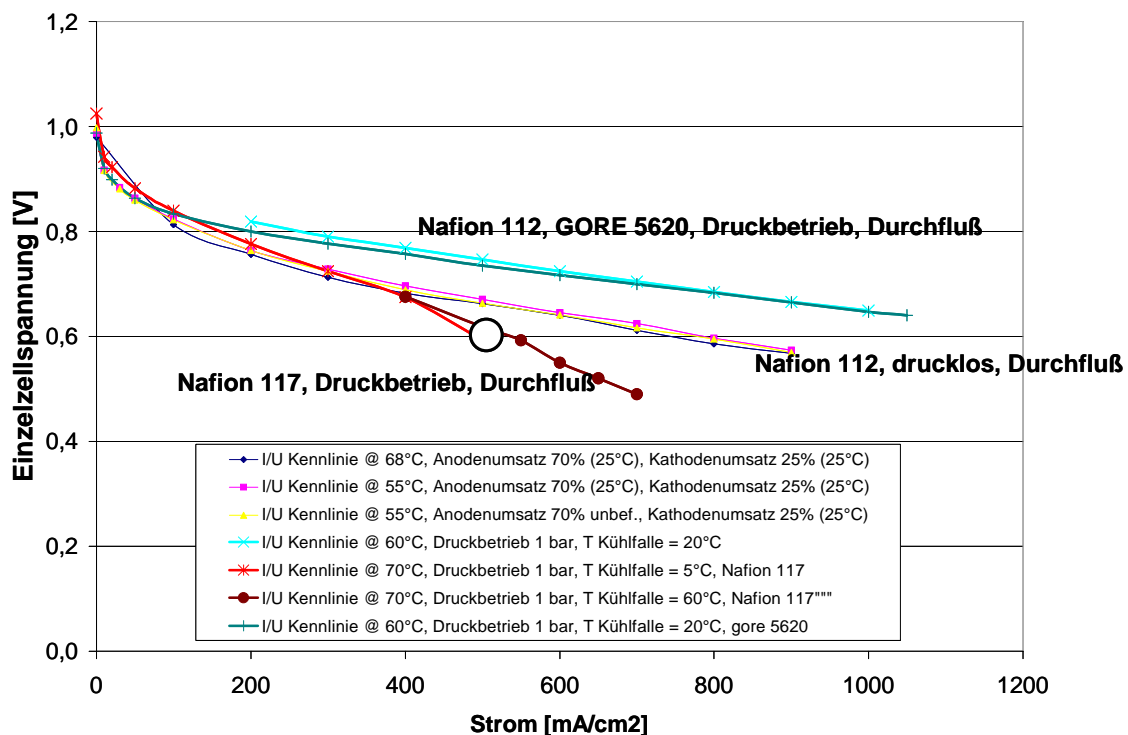


Abbildung 15: Kennlinien verschiedener 5-zelliger Versuchsstacks.

In Abbildung 16 ist eine Kennlinienschar eines 5-zelligen Versuchsstacks unter Verwendung von GORE 5620 MEAs dargestellt. In diesem Stack wurde die inaktive Randzone kathodenseitig mit einem perfluorierten Fett verfüllt. Dadurch konnte eine bessere thermische Ankopplung erreicht werden. Ferner wurde die Ablagerung von Staubpartikeln in der Randzone verhindert.

Man erkennt, dass der Stack die Auslegungsdaten erreicht. Ferner erkennt man, dass bei Betriebstemperaturen zwischen 30 °C und 50 °C keine nennenswerten Leistungsunterschiede zu beobachten sind. Der Stack wurde in der Laborumgebung über insgesamt 300 Stunden betrieben. Hierbei traten keine nennenswerten Degradationserscheinungen auf.

In Abbildung 17 sind die Ergebnisse eines Dauerversuchs unter Verwendung von randverstärkten MEAs mit Nafion 112 Elektrolyt dargestellt. Man erkennt auch hier in den ersten 200 Stunden keine nennenswerte Degradation des Stacks. In diesem Versuch ist auch der Einfluss der Purgeintervalle dargestellt. Man erkennt ein signifikantes, aber reversibles Absinken der Zellspannung im Verlauf der Zeit, das durch Inertgas- und Wasseransammlung



verursacht wird. Nach Öffnen der Spülventile ist diese Spannungsabnahme jedoch vollständig reversibel.

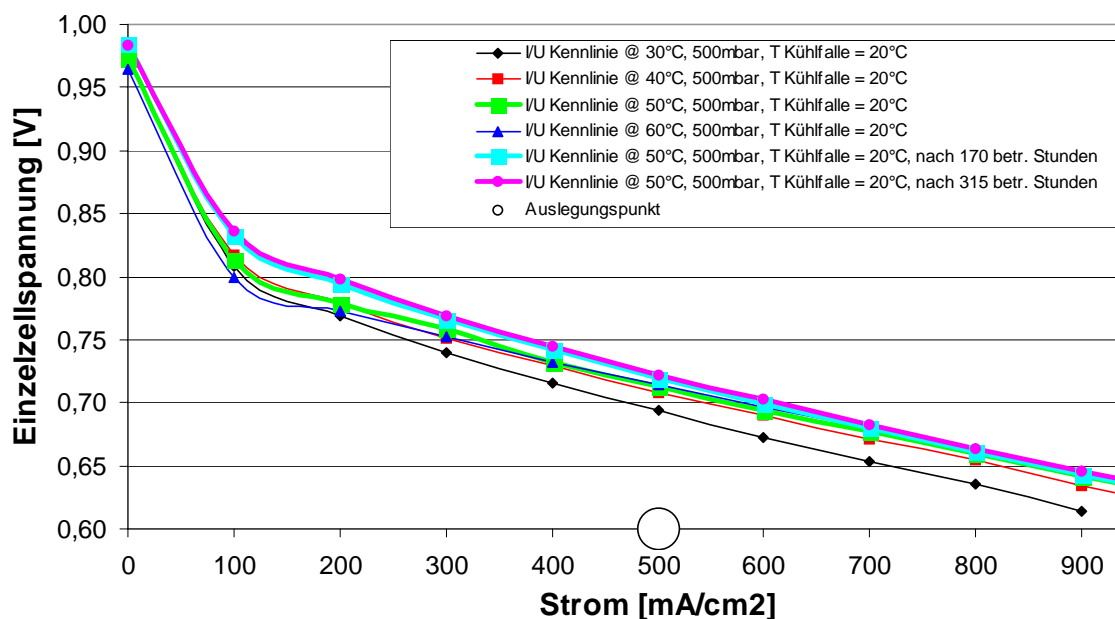


Abbildung 16: Kennlinienvergleich eines Dauerversuchs 5-zelligen Stacks in Systemanordnung gemäß Abbildung 2 unter Verwendung von GORE 5620 MEAs (Stack 251).

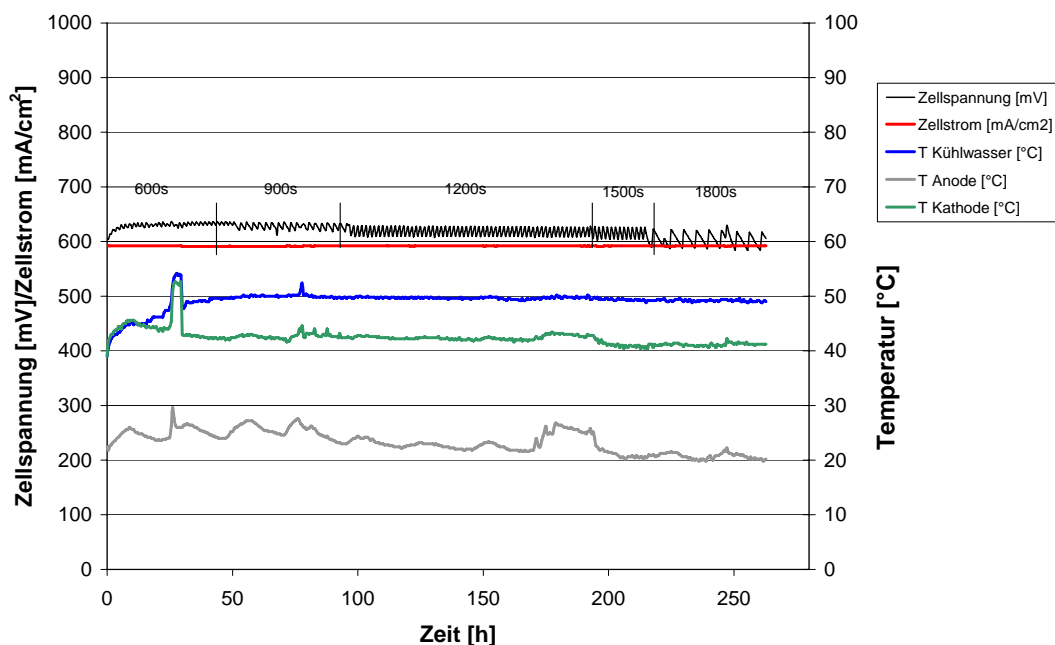


Abbildung 17: Dauerversuch Stack 285 Nafion 112 mit variierenden Pausenzeiten Nafion 112

Bei den beschriebenen Versuchen wurde Wasserstoff mit Reinheit 3.0 (99,9 %) und Sauerstoff der Reinheit 4.5 (99,995%) verwendet. Man erkennt, dass ein Spülintervall von 30 min (1.800 sec) zu einer Abnahme der Zellspannung führt. Für den Einsatz im DeepC-

Fahrzeug ist der Einsatz von Medien der Qualität 5.0 (99,999%) sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite vorgesehen. Die höhere Gasreinheit sollte eine Verlängerung der Spülintervalle erlauben. Dies konnte in Vorversuchen im System bestätigt werden.

In Dauertests konnte gezeigt werden, dass durch die ergriffenen Maßnahmen die Lochbildung im Randbereich erfolgreich unterdrückt werden konnte. Abbildung 18 zeigt einen Langzeittest eines 3-zelligen Kurzstacks, der nach derselben Bauart und mit derselben Materialkombination gefertigt wurde wie die Einbaumodule. Der Dauertest wurde bei einer Stacktemperatur von 45 °C sowie einem Betriebsdruck von 1,5 bar isotherm im galvanostatischen mit einem variablen Stromprofil durchgeführt. Einem Strom von 50 A (0-80 h), 40 A (bis 80-700 h) bzw. 30 A (700 h bis Versuchsende) wurde statistisch durch einen Zufallsgenerator eine Variation von plus bzw. minus 10 A aufmoduliert, um den Fahrbetrieb des DeepC zu simulieren (Abbildung 18). Der Versuch wurde nach 1030 h abgebrochen, da eine erhöhte Leckrate zwischen Anoden- und Kathodenseite beobachtet wurde. Post Test Untersuchungen ergaben, dass der Gasübertritt durch die Bildung eines Lochs auf der Aktivfläche verursacht wurde.

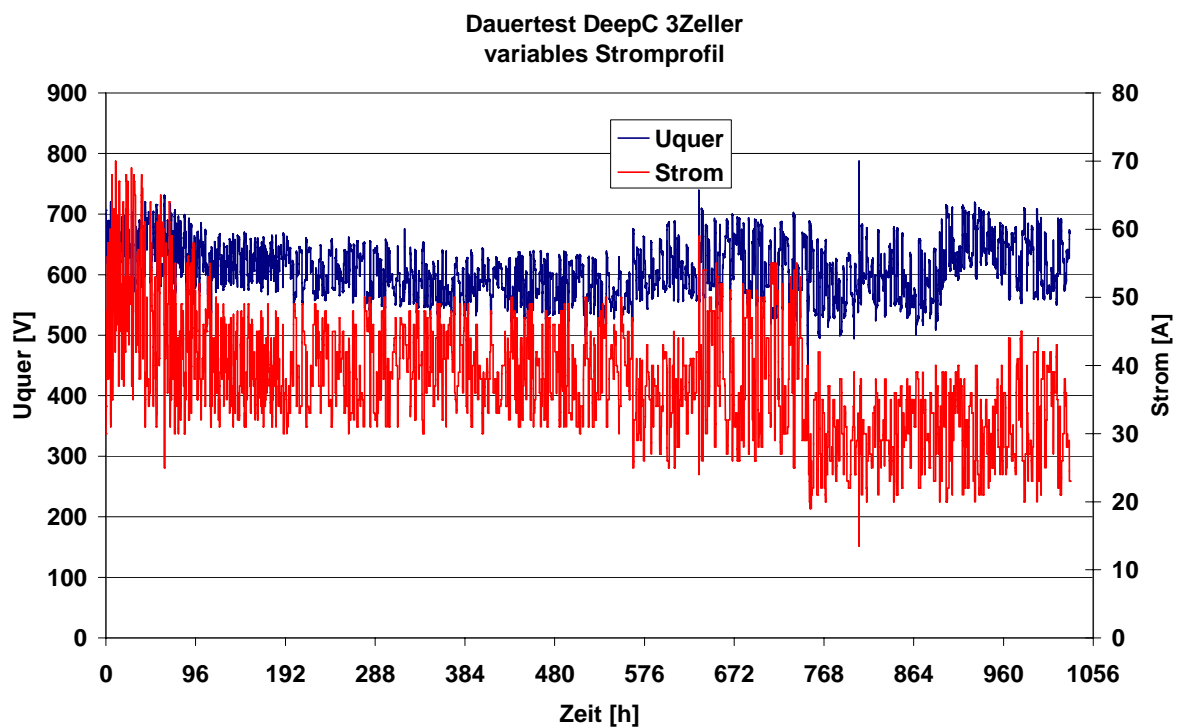


Abbildung 18: Dauerversuch Stack #414 unter H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mit wechselndem Lastprofil.

Betriebstemperatur: 45 °C

Betriebsdruck: 1,5 bar<sub>abs.</sub>

Rezirkulierung von H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> mittels Membranpumpe.

Im Verlauf des Versuchs wurden fallweise Strom-Spannungskurven aufgezeichnet. Abbildung 19 zeigt eine Auswahl. Man erkennt, dass der Stack bei den gewählten Bedingungen den Auslegungspunkt (600 mV Einzelzellspannung bei 50 A) im neuwertigen Zustand problemlos erreicht. Nach 630 h wurde ein steilerer Abfall der Kennlinie ab einer Stromstärke von 20 A gefunden. Dies deutet auf einen geringer werdenden elektrischen Kontakt hin. Daher wurden die Zuganker des Stacks nochmals auf das Nenn Drehmoment angezogen.

Die abgesenkte Leerlaufspannung nach einer Betriebszeit von 1.030 h deutet auf eine interne Leckage hin (Mischpotenzialbildung auf der Kathodenseite).

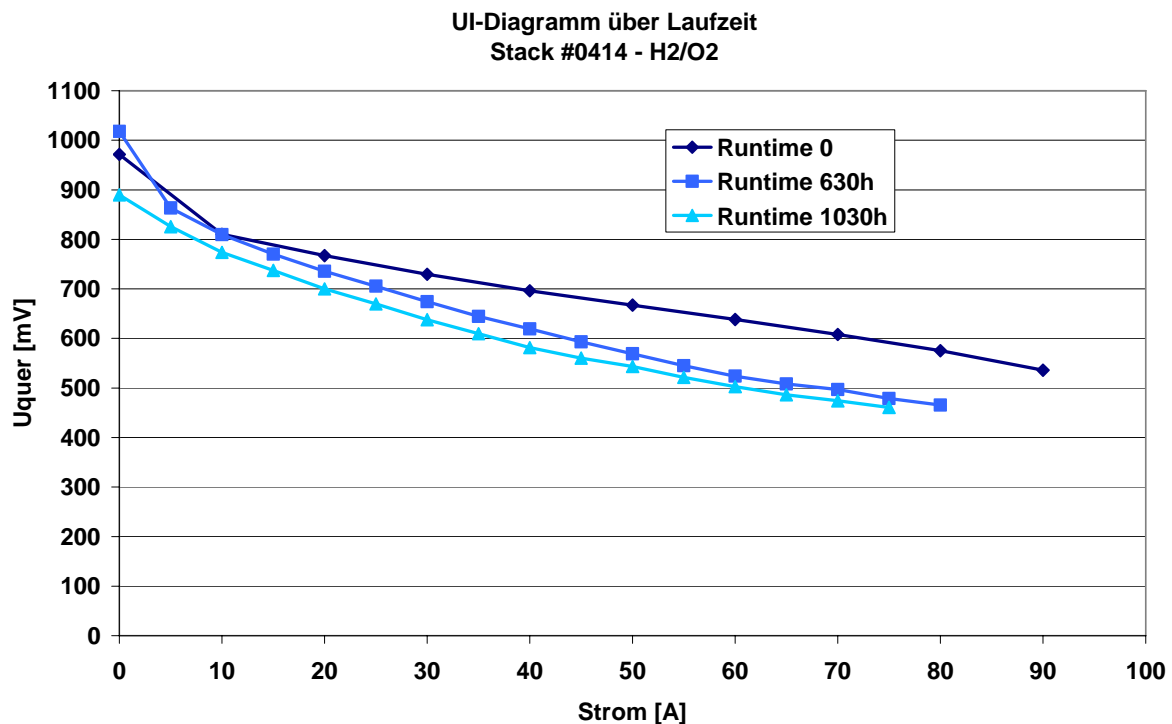


Abbildung 19: Kennlinien des Stacks #0414 im H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> –Betrieb.

Betriebstemperatur: 45 °C

Betriebsdruck: 1,5 bar<sub>abs.</sub>

Rezirkulierung von H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> mittels Membranpumpe.

Im Rahmen der durchgeführten Zell- und Stackuntersuchungen wurden auch Umsatzkennlinien für die gewählte Bipolarplattengeometrien durchgeführt. Exemplarisch sind hier die Ergebnisse der Untersuchungen an einem 5-zelligen Versuchsstack (IfN. 220) dargestellt.

Abbildung 20 zeigt das Umsatzverhalten auf der Wasserstoffseite im Durchflussbetrieb bei einer Stromdichte von 500 mA/cm<sup>2</sup>. der Kathodenumsatz wurde auf 25% festgehalten. Es zeigt sich, dass bis zu Gasumsätzen von 90% ein Betrieb bei Spannungen oberhalb von 600 mV pro Zelle möglich ist. Es fällt ferner auf, dass eine Befeuchtung des Anodengases mit einem Taupunkt von 25 °V zu einer Steigerung der Zellspannung von ca. 20 mV führt.

Abbildung 21 zeigt die Abhängigkeit der mittleren Zellspannung vom Kathodenumsatz im Durchflussbetrieb bei einem Anodenumsatz von 70% und einer Stromdichte von 500 mA/cm<sup>2</sup>. Hierbei kann die Auslegungsspannung von 600 mV pro Zelle in einem Umsatzfenster bis ca. 28 % übertroffen werden. Bei höheren Umsätzen sinkt die Spannung. Auffällig ist das ausgeprägte Maximum der Umsatzabhängigkeit bei einer Betriebstemperatur von 68 °C. Man erkennt bei niedrigen Umsätzen bereits die Effekte von Austrocknung infolge von Wasseraustrag aus der Membran.

Die Ergebnisse erlauben die folgenden Schlussfolgerungen:

1. Ein Betrieb des Systems mit anodenseitiger Rezirkulierung mittels Venturidüse scheint problemlos durchführbar.

2. Bei Betriebstemperaturen oberhalb von 65 °C muss eine Druckbeaufschlagung des Systems erfolgen, um Austrocknungseffekte zu minimieren.

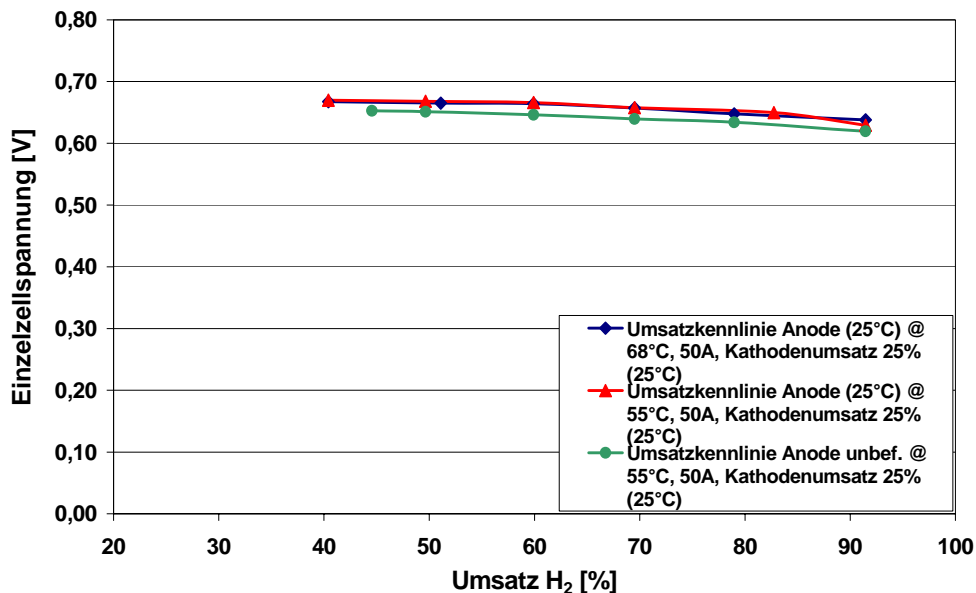


Abbildung 20: Umsatzkennlinien Anode (IfN. 220). Stromdichte 500 mA/cm<sup>2</sup>. Atmosphärendruck.

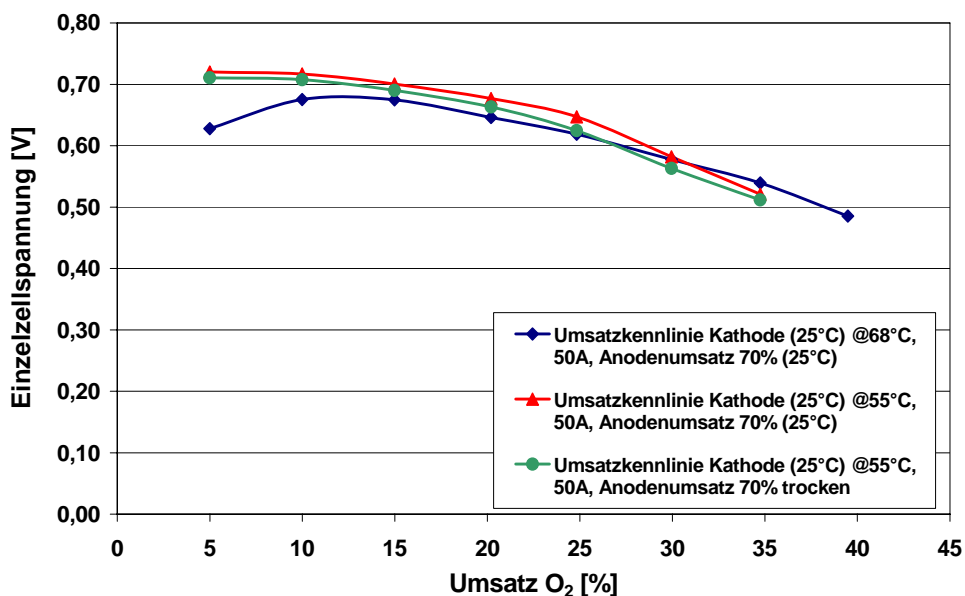


Abbildung 21: Umsatzkennlinie Kathode (IfN. 220) Stromdichte 500 mA/cm<sup>2</sup>, Atmosphärendruck.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass für die für das Fahrzeug vorgesehenen Einsatzbedingungen geeignete Kombination aus Gasverteilerfeld, MEA und GDL im Hinblick auf Leistung und Umsatzverhalten gefunden wurde. Bei den abschließenden

Dauerversuchen wurden Ausfälle der MEAs nach ca. 1.000 Stunden gefunden. Diese Ausfälle wurden in der Regel durch Lochbildung auf der Aktivfläche verursacht. Das Auftreten eines Fehlers führte nicht zu einem sofortigen Versagen der Zelle bzw. des Stacks. Vielmehr wurde im Fehlerfall überwiegend ein Absinken der Leerlaufspannung sowie Instabilitäten in der Betriebsführung der betroffenen Zellen beobachtet. Die Zellen und Stacks konnten nach dem erstmaligen Auftreten des Fehlers noch über mehrere Tage bei reduzierter Leistung betrieben werden.

## **Brennstoffzellenstacks**

Die Stacks werden aus zerspanend bearbeiteten Graphit-Compositbipolarplatten mit integrierter Kühlfunktion aufgebaut. Als Dichtungen werden mit Siebdruck beschichtete Metallrahmen verwendet. Der Stromabgriff erfolgt durch vergoldete Metallplatten. Den Abschluss des Stacks bilden Endplatten aus einer hochfesten Aluminiumlegierung. Die Krafterbringung erfolgt über bis zu 8 Zugstangen.

Entsprechend der im vorigen Kapitel beschriebenen Testergebnisse verschiedener MEA Muster wurden MEAs auf Basis von Nafion 112 ausgewählt. Die Katalysatorbeladung (Pt) beträgt  $0,6 \text{ mg/cm}^2$ . Als Gasdiffusionslagen wird frontseitig beschichtetes hydrophobiertes Graphitpapier eingesetzt.

Ein expandiertes Modell des eingesetzten Stacks ist in Abbildung 22 dargestellt.



Abbildung 22: Expandiertes Modell eines Brennstoffzellenstacks

Zur Designverifikation wurden zunächst 30-zellige Kurzstacks mit mäanderförmiger Gasverteilerzone und Nafion 112 basierten MEAs hergestellt und hinsichtlich ihrer Leistungsdaten vermessen. Abbildung 23 zeigt ein Versuchsergebnis eines Stacks erster Generation. Man erkennt, dass die für den Einsatz geforderte mittlere Zelleistung von 30 W bei einer mittleren Zellspannung von ca. 600 mV erreicht wird.

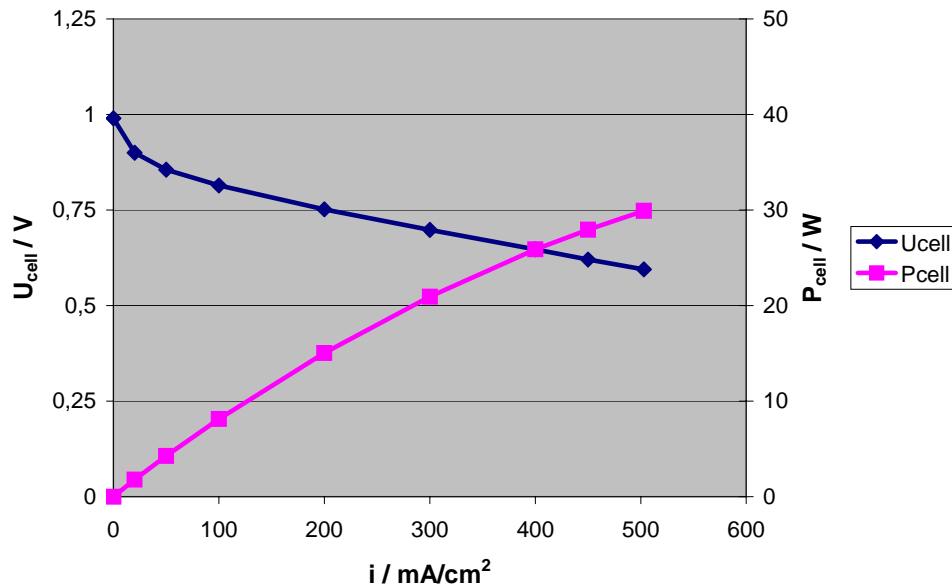


Abbildung 23: Kennlinie eines 30-zelligen Stacks mit Nafion 112 basierten Materialien der ersten Generation unter anoden- und kathodenseitiger Gasrezirkulierung mit Venturidüsen

P: 1,3 bar, T: 63 °C, Gasrezirkulierung mit Venturidüsen

Zur Reduktion des Stackgewichts und des benötigten Einbauraums wurden Endplatten mit verringerter Dicke konstruiert und hergestellt. Abbildung 24 zeigt eine homogene Kraftverteilung auf der kompletten Aktivfläche. Ferner ist eine hohe und homogene Anpresskraft im Bereich der Dichtlinien erkennbar.

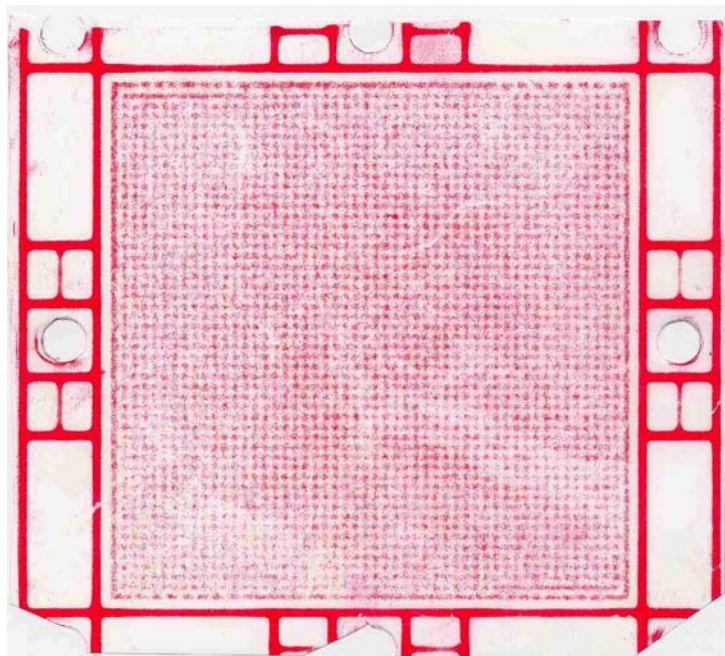


Abbildung 24: Verteilung der Anpresskraft in einem Stack (IfN 225). Der Stack wurde mit randverstärkten MEAs auf Basis Nafion 112 aufgebaut (Schutzfilmdicke: 25  $\mu\text{m}$ )

Das neu entwickelte Dichtungskonzept zeichnet sich durch eine Minimierung der Totzonen sowie eine bessere thermische Kontaktierung der MEA-Randzone aus. Es unter Verwendung fluorpolymer beschichteter Metalldichtrahmen wurde zusätzlich zu den Zellversuchen in mehreren 5-zelligen und einem 25-zelligen Substack erprobt. In Einzelzellversuchen konnte nachgewiesen werden dass durch Verwendung des neuen Dichtkonzepts keine Nachteile hinsichtlich der erzielbaren Leistungsdichte hingenommen werden müssen. Der Auslegungspunkt (mittlere Zellspannung 600 mV, Stromdichte 500 mA/cm<sup>2</sup>) konnte sicher erreicht werden. Ferner konnte gezeigt werden, dass eine Variation der anodenseitigen Kanaltiefe keine nennenswerten Auswirkungen auf das Betriebsverhalten des Stacks hat.

Basierend auf den Erfahrungen mit Einzelzellen und den bis dahin untersuchten 5-zelligen Stacks wurde ein entsprechender 25-zelliger Stack aufgebaut und getestet. Der Stack erwies sich beim Bau sowie im Betriebsverhalten als unproblematisch. Zur Untersuchung der Startfähigkeit bei kalten Außentemperaturen wurden entsprechende Versuche bei reduzierter Kühlmitteltemperatur durchgeführt.

Das Anfahrverhalten des Sacks erwies sich bis zu einer Temperatur von 15 °C als unproblematisch. Abbildung 25 zeigt stationäre Kennlinien bei verschiedenen Stacktemperaturen, die über den Kühlmittelstrom eingestellt wurden. Das Betriebsverhalten des Staks erwies sich als unproblematisch.

Abbildung 26 zeigt den Einfluss er Variation er Sauerstoff-Umwälzung auf die Kennlinie des Staks. Man erkennt, keinen signifikanten Einfluss.

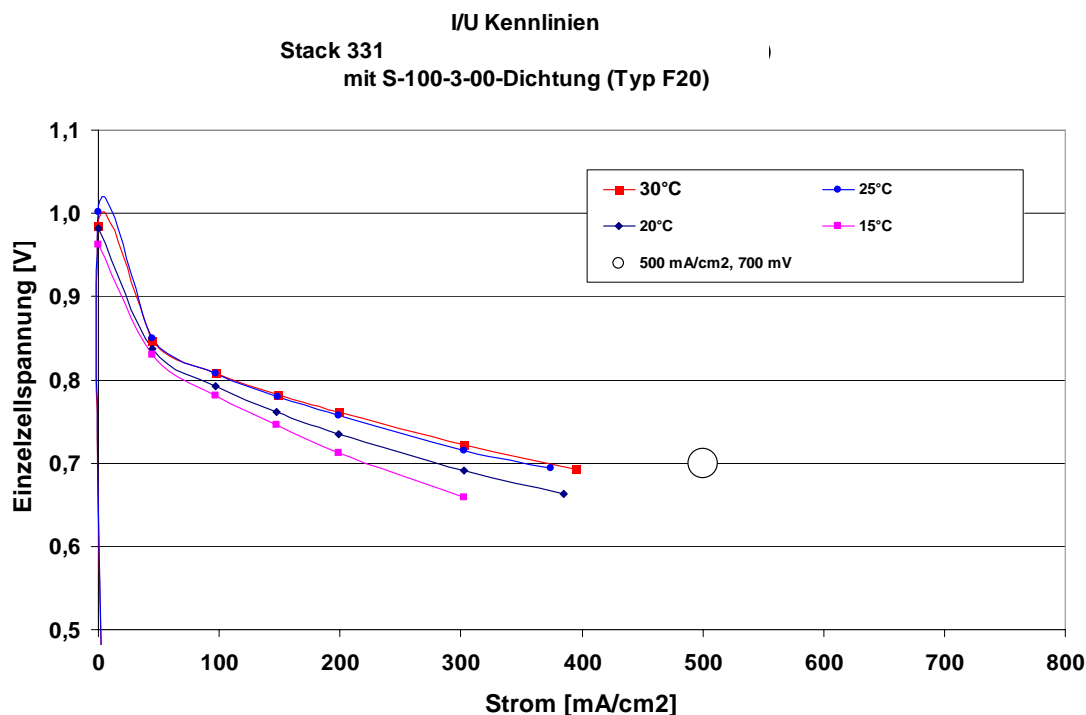


Abbildung 25: Stack Kennlinien bei reduzierter Stacktemperatur.  
MEA: Nafion 112

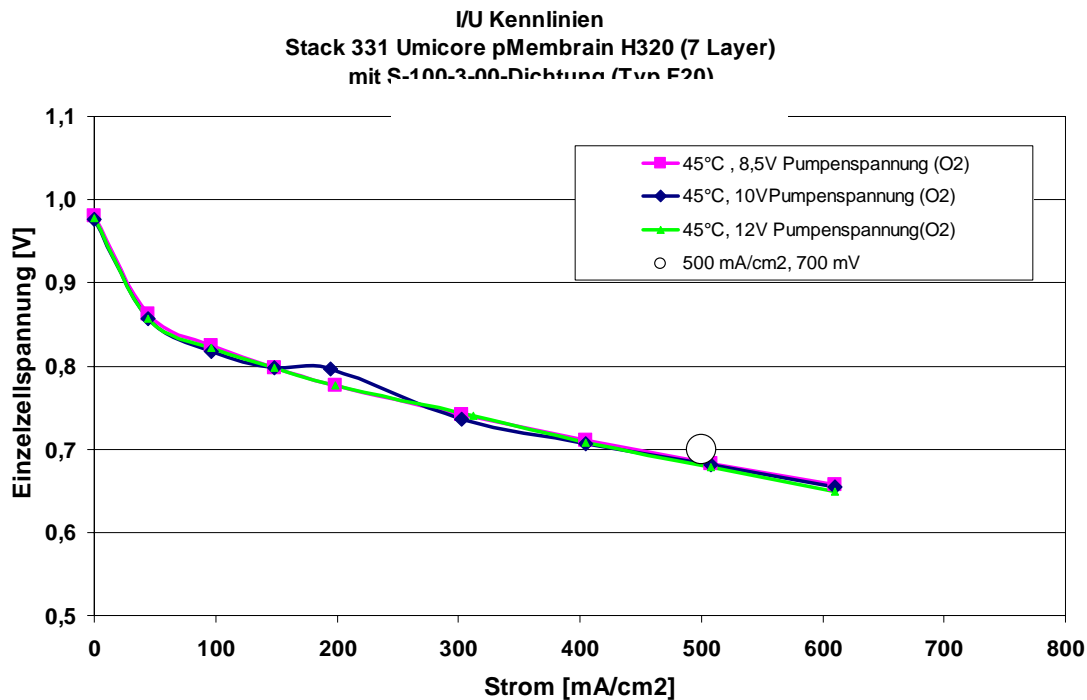


Abbildung 26: Variation der kathodenseitigen Umwälzrate durch Variation der Betriebsspannung der Pumpe

Zusätzlich zu Leistungskennlinien wurde das Dauerbetriebsverhalten von Stacks mit Schwerpunkt auf den Einfluss der Gasrezirkulierungsrate und der Spülrates in einem Labor-Modellsystem untersucht. Die Stacks wurde bei 70 °C und einem Druck von 1,5 bar mit einer Stromdichte von 500 mA/cm<sup>2</sup> betrieben. Zur Gasumwälzung auf der Sauerstoffseite wurde eine in Stufen betreibbare Membranpumpe verwendet. Gasspülung wurde beim Unterschreiten einer mittleren Zellspannung von 650 mV ausgelöst.

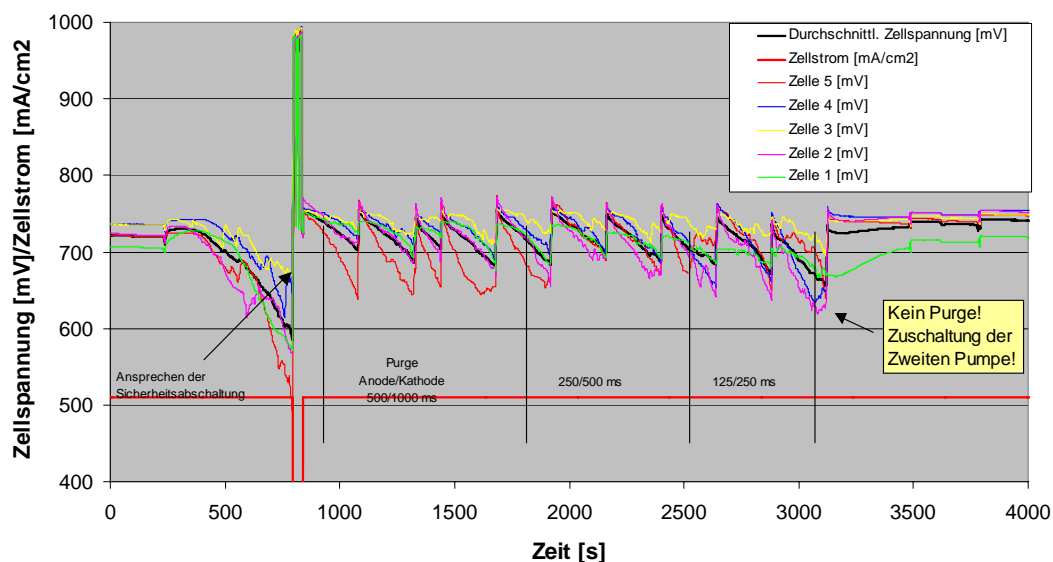


Abbildung 27: Betrieb eines 5-zelligen Stacks unter Gasrezirkulierung

Abbildung 27 zeigt das Betriebsverhalten eines 5-zelligen Stacks bei einer Gasrezirkulierungsrate, die einem Sauerstoffumsatz von etwa 50 % entspricht. Man erkennt,



dass die Einzelzellspannungen nach kurzer Zeit inhomogen werden. Ferner erkennt man, dass oftmals eine einzelne Zelle ursächlich für das Absinken der Gesamtspannung ist. Durch Spülen der Gaskanäle ist dieser Effekt vollständig reversibel. Durch Zuschalten einer zweiten Pumpe zur Erhöhung der Gaszirkulationsrate im Sauerstoffkreislauf konnte ein stabilerer Systembetrieb mit geringerer Spülnotwendigkeit erzielt werden. Die hohe parasitäre Energieaufnahme der mechanischen Pumpen führte zum Beschluss, die Gasumwälzung mittels Venturidüsen zu realisieren.

Die praktische Einsatzfähigkeit der gewichtsreduzierten Endplatten wurde nach Verifikation im Kurzstack ebenfalls anhand eines im „Landsystem“ eingebauten 60-zelligen Stacks verifiziert. Abbildung 28 zeigt den Stack eingebaut im „Landsystem“. Zur Erleichterung der Einzelzellspannungsüberwachung ist der Stack mit Einzelzellspannungsabgriffen ausgestattet, die direkt in den Dichtrahmen integriert sind. Dadurch wurde die sichere Kontaktierung der Einzelzellen erheblich erleichtert.

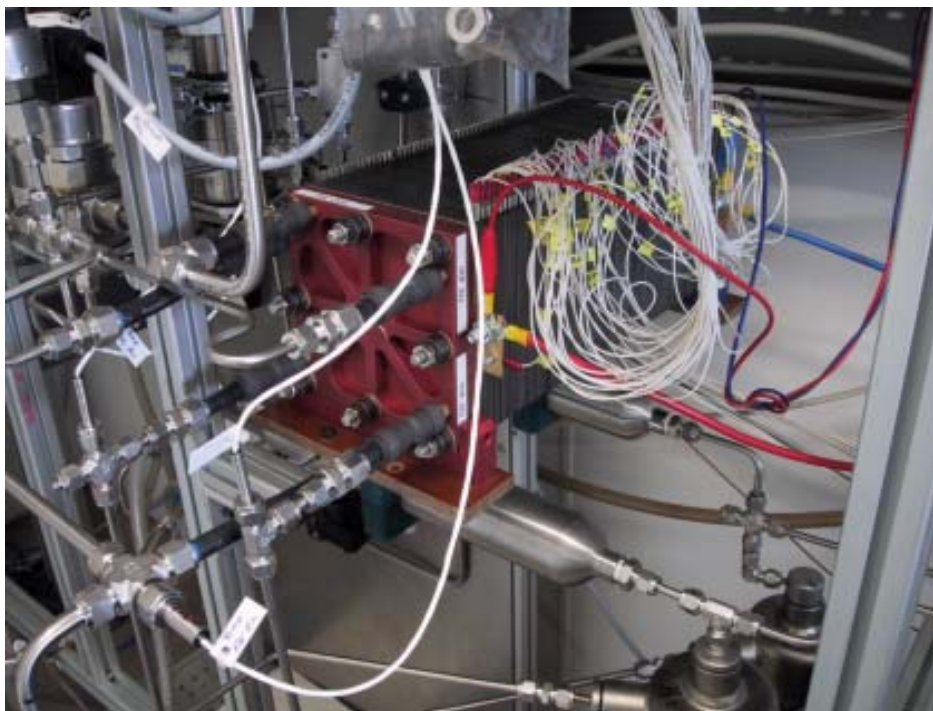


Abbildung 28: 60-zelliger Stack mit gewichtsreduzierten Endplatten.

Abbildung 29 zeigt die Inbetriebnahmekennlinie eines 60-zelligen Stacks am Prüfstand unter den im DeepC Fahrzeug erwarteten Betriebsbedingungen. Die verwendete Steuerungs- und Regelungstechnik einschließlich der Bedienoberfläche und Visualisierung ist identisch mit den im Fahrzeug eingesetzten Modulen. Die Begrenzung des Stackstroms auf 40 A musste erfolgen, um eine Überlastung der Belastungseinrichtung zu vermeiden.

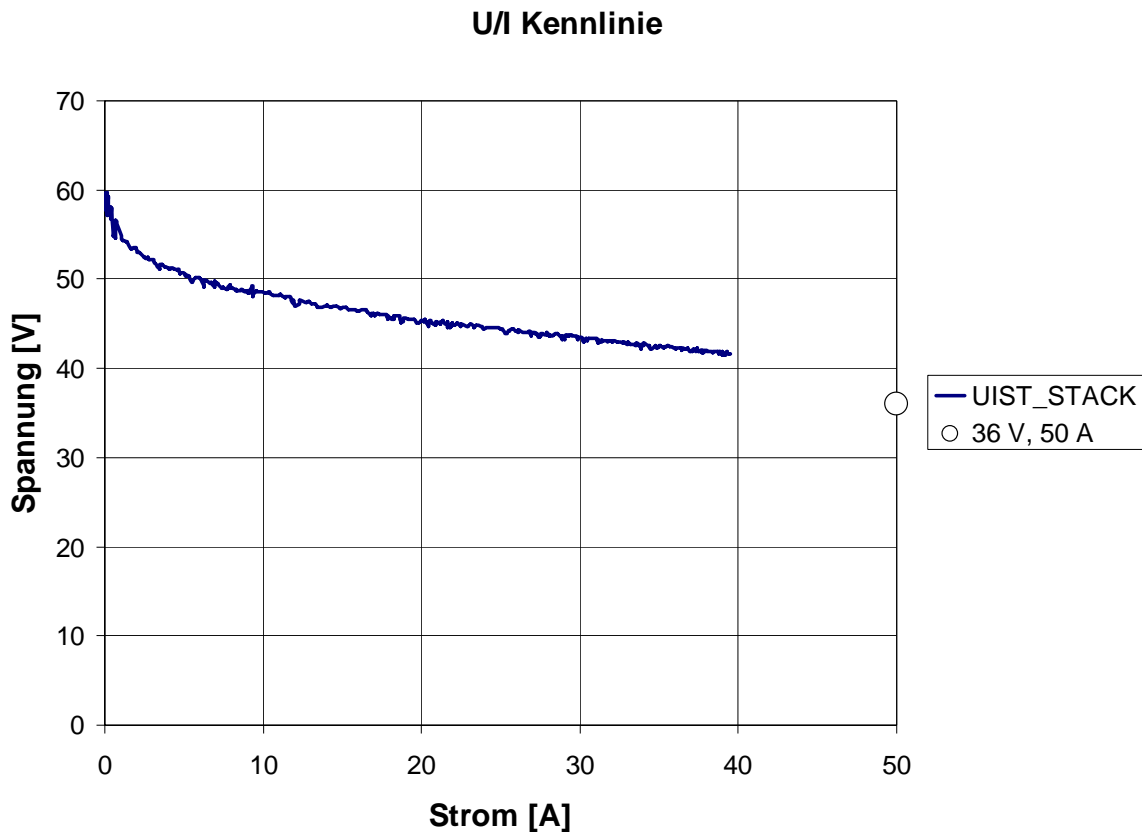


Abbildung 29: Prüfstandsinbetriebnahmekennlinie eines 60-zelligen Stack, der zum Systemeinsatz vorgesehen ist.  
 Betriebstemperatur: 45 °C  
 Betriebsdruck 1,5 bar<sub>abs.</sub>  
 H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> im Rezirkulationsbetrieb (Umsatz 100 %, keine Berücksichtigung der Spülverluste).

Durch Einzelzelluntersuchungen, Kurzstack- und Vollstacktests konnte gezeigt werden, dass die im DeepC Fahrzeug zu erwartenden Leistungsanforderungen durch das in Kooperation mit ATI und Enitech konzipierte Brennstoffzellenhybridsystem abgedeckt werden können.

Die gewählten Aktivmaterialien erlauben den Start der Brennstoffzellen unterhalb Raumtemperatur. Die Leistungsdichte unter den gewählten Betriebsbedingungen (50 °C, Druck 1,3 bar, Gasumwälzung mit Venturidüsen) ist ausreichend, um die in der Auslegungsphase des DeepC-Fahrzeugs ermittelten Leistungsdaten abdecken zu können.

## **Systemintegration und Systemuntersuchungen**

Im Rahmen dieses Arbeitspakets wurden die aus den Grundlagenuntersuchungen und den Komponententests gefundenen Erkenntnisse in einbaufähige Systeme umgesetzt. Neben der genauen Kenntnis der Leistungs- und Betriebsdaten der Brennstoffzellenstacks mussten zur Systemintegration zusätzlich Nebenaggregate zur Gasumwälzung und zur Gasrekombination charakterisiert werden.

## Gasrezirkulierung

Das in Abbildung 3 gezeigte vorläufige und das in Abbildung 4 gezeigte endgültige Systemlayout erfordert den Einsatz von Venturidüsen zur Gasrezirkulierung. Die Abhängigkeit der Gasflüsse an Anode und Kathode von Stromstärke und Gasumsatz ist in Abbildung 30 und Abbildung 31 dargestellt

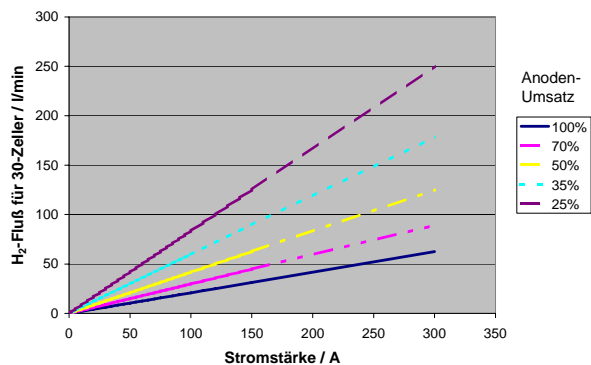


Abbildung 30: Anodengasflüsse in Abhängigkeit von Stromstärke und Umsatz.

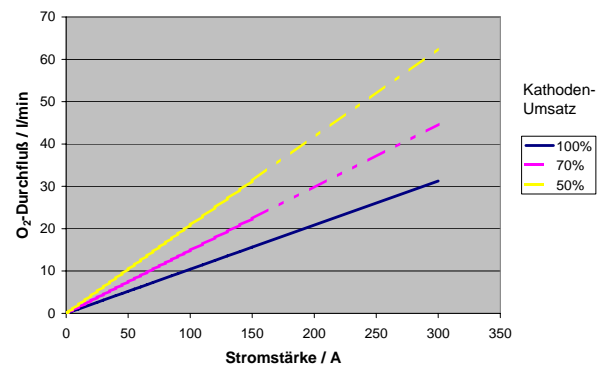


Abbildung 31: Kathodengasflüsse in Abhängigkeit von Stromstärke und Umsatz

Zunächst wurden die Kennlinien verschiedener im Druckluftzubehörhandel erhältliche Venturidüsen bei Einsatz von Wasserstoff und Sauerstoff untersucht. Abbildung 32 zeigt exemplarisch Kennlinien im Wasserstoffbetrieb. Man erkennt, dass das Saugvermögen der hier untersuchten Düse für den Betrieb der Wasserstoffseite voraussichtlich ausreicht.

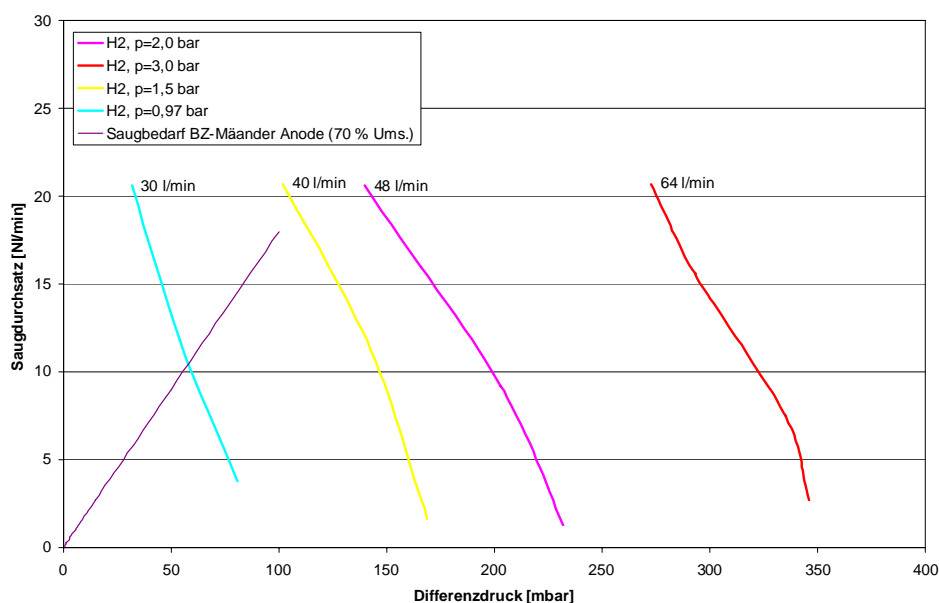


Abbildung 32: Saugkennlinien einer Venturidüse bei Einsatz von Wasserstoff in Abhängigkeit des Hauptdurchflusses. Zum Vergleich ist der Saugbedarf für einen Wasserstoffumsatz von 70 % aufgetragen

Abbildung 33 zeigt die Ergebnisse der Versuche zur Gasrezirkulierung mit Sauerstoff.

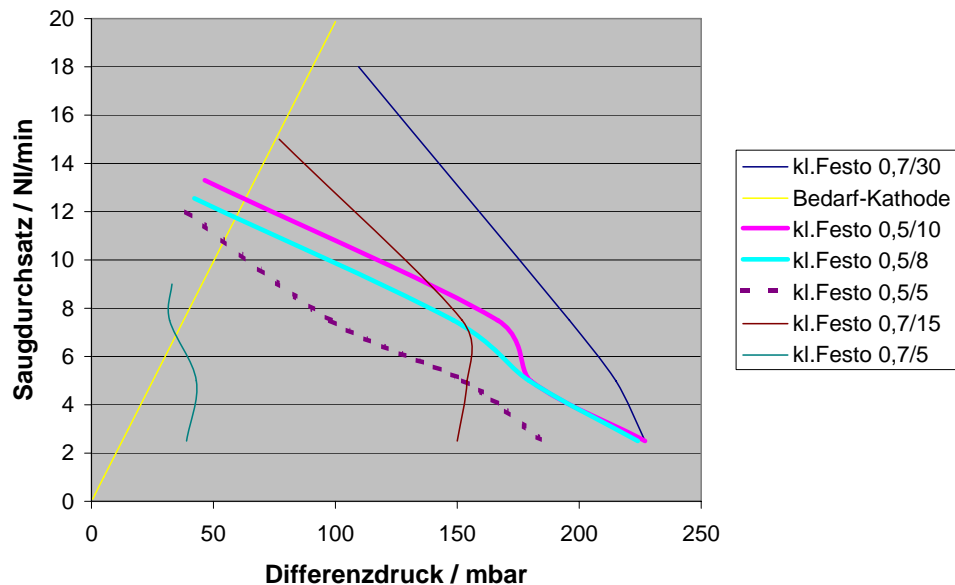


Abbildung 33: Durchflusskennlinien verschiedener kommerziell verfügbarer Venturidüsen für Luft/Sauerstoff.

Man erkennt, dass die zum Betrieb des Systems DeepC benötigten Rezirkuliergasflüsse auch an der Kathode erreicht werden.

Das Gasrezirkulierungskonzept mit Venturidüsen wurde mit einem vorhandenen auf den Wasserstoff-Luft-Betrieb optimierten Stack (50 Zellen, Nennleistung 1 kW bei 60 °C und voller Befeuchtung) überprüft. Hierbei konnte in einem Vorversuch mit nicht optimierten Düsen eine Leistung von 900 W bei einer Betriebstemperatur von 50 °C bei Zusp eisung von Wasserstoff und Sauerstoff ohne externe Befeuchtung erreicht werden. Durch den Einsatz angepasster Gasverteilm zonen und optimierter Venturidüsen zur Gasrezirkulierung steht zu erwarten, dass die Auslegungsleistung der Stacks erreicht werden kann.

## Spülgas Rekombinator

Eine weitere, wesentliche Systemkomponente ist der Rekombinator, dessen Aufgabe es ist die beim Spülvorgang anfallende Menge an Sauerstoff bzw. Wasserstoff durch eine chemische Reaktion zu binden. Als Rekombinator wurde ein zylindrischer Schüttbettreaktor aufgebaut und getestet. Zunächst wurde der Funktionsnachweis im Durchflussbetrieb geführt. Abbildung 34 zeigt die Reaktortemperatur in Abhängigkeit des Wasserstoffflusses. Sauerstoff wurde sowohl im Überschuss als auch stöchiometrisch angeboten. Die Kennlinie zeigt, dass in beiden Fällen gleiche Temperatur und damit vergleichbarer Umsatz erreicht wird.

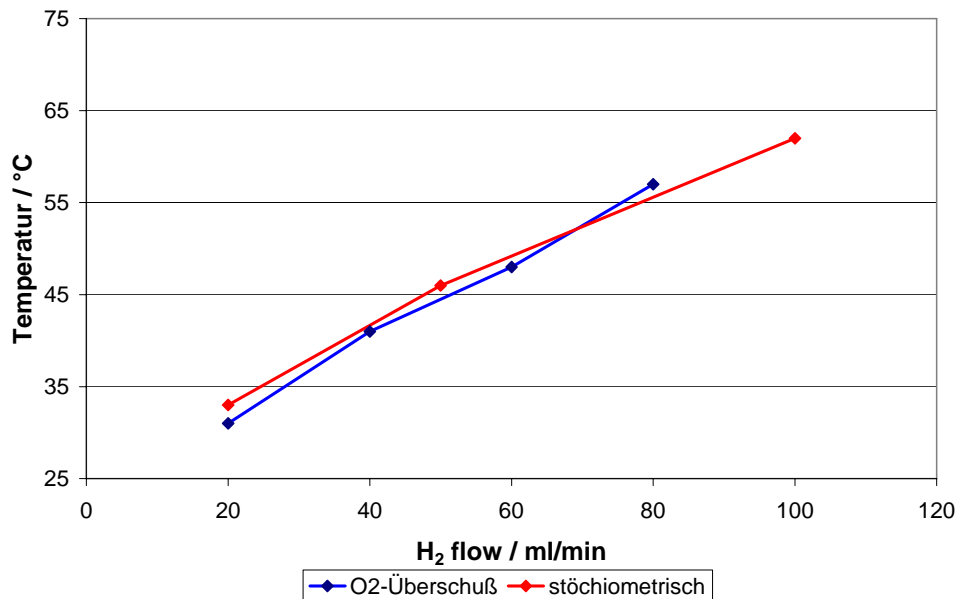


Abbildung 34: Temperatur des Rekombinators in Abhängigkeit des Wasserstoffflusses

Nach dem Funktionsnachweis im Durchflussbetrieb wurde eine alternative Betriebsweise des katalytischen Rekombinators untersucht. Hierzu wurden Wasserstoff und Sauerstoff über ein T-Stück am Eingang des katalysatorgefüllten Reaktors angeschlossen. Wasserstoff und Sauerstoff können über ein Magnetventil zudosiert werden. Der Volumenstrom wurde über Mass-Flow-Controller begrenzt. Der Ausgang des Reaktors wurde mit einem flexiblen Behälter verschlossen (Fußballblase). Das Systemlayout ist in Abbildung 35 dargestellt.

Zum Betrieb wurde die Fußballblase zunächst mit Sauerstoff gefüllt. Anschließend wurde Wasserstoff mit einer Flussrate von 100 ml/min zudosiert. Es konnte ein stabiler Betrieb des Rekombinators bei einem Wasserstofffluss von 100 ml/min erreicht werden. Bei höheren Flussraten wird die Katalysatorschüttung überströmt so dass sich in der Vorlage unter Umständen zündfähige Gemische bilden können.

Bei längerem Betrieb des Rekombinators war die Bildung von kondensierender Feuchtigkeit in der Katalysatorschüttung nicht vollständig zu unterdrücken. Dabei bildet sich ein Flüssigkeitsfilm, der die katalytisch aktiven Plätze belegen kann, wodurch sich fallweise Zündverzögerungen ergaben. Eine verzögerte Zündung des Knallgasgemischs führt zu Verpuffungen. Obwohl selbst bei verzögerter Zündung des Reaktors den auftretenden Belastungen standhielt, wurde für die endgültigen Einbausysteme aus Gründen der Betriebssicherheit ein alternativer Weg gewählt.

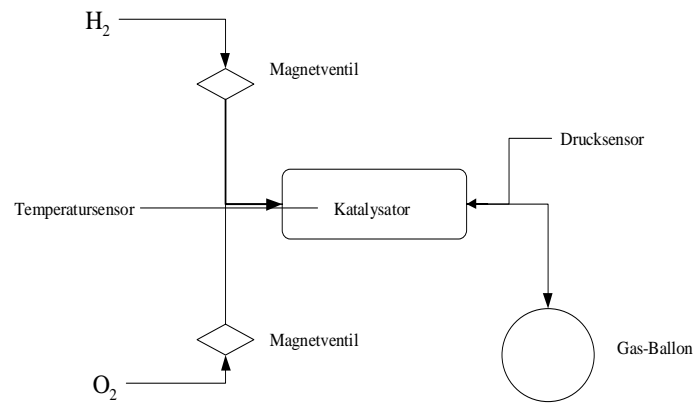


Abbildung 35: Layout für den Rekombinatortest.

Aus den genannten Gründen wurde ein weiteres Rekombinatorkonzept zur Vernichtung von Spülgasen auf Basis einer kurzgeschlossenen in Membranzelle überprüft. Wasserstoff und Sauerstoff werden auf jeweils gegenüberliegenden Seiten einer kurzgeschlossenen Brennstoffzelle angeboten, wobei die Gasräume zur Aufnahme der entsprechenden Gas- und Produktwassermengen ausgelegt sein müssen. Über den Kurzschlusswiderstand fließt ein dem Verzehr von Wasserstoff und Sauerstoff proportionaler elektrischer Strom. Die Integration dieses Stroms erlaubt eine zuverlässige Abschätzung der Verluste durch Spülen. Das Konzept weist gegenüber einem chemischen Reaktor Sicherheitsvorteile auf, da im Regelfall Wasserstoff und Sauerstoff getrennt bleiben und so die Bildung zündfähiger Gemische ausgeschlossen ist.

Abbildung 35 zeigt die Ergebnisse der ersten Vorversuche. Man erkennt, dass der Reaktor innerhalb der Spülintervalle in der Lage ist, die ausgespülten Wasserstoff und Sauerstoffmengen zu verzehren.

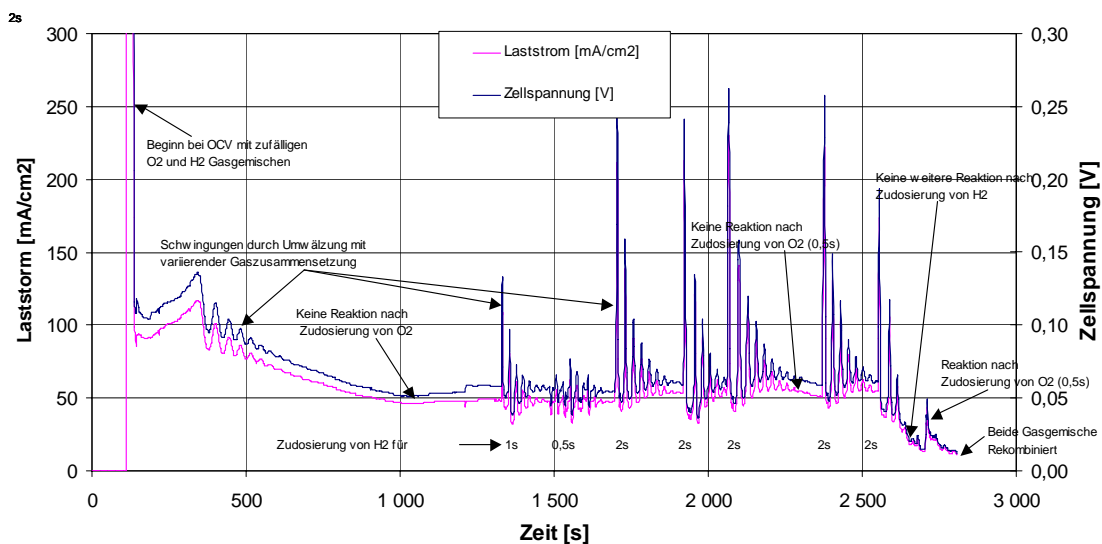


Abbildung 36: Layout für den Rekombinatortest.

## Systemaufbau

Nach der endgültigen Festlegung der Doppelrumpfgeometrie und der Abstimmung der Einbauträume für das Brennstoffzellensystem zwischen ZSW, Enitech und STN-Atlas wurden die Komponenten des Brennstoffzellensystems im 3D-CAD konstruiert und im vorgesehenen Einbauraum angeordnet. Abbildung 37 zeigt das CAD-Modell. Es konnten alle zum damaligen Zeitpunkt vorgesehenen Komponenten im Einbaurahmen untergebracht werden. Im ersten Konstruktionsentwurf waren für jeden Rumpf je zwei je 30-zellige Stacks mit gemeinsamen Nebenaggregaten vorgesehen. Die Rekombination von Spülgasen war in Form eines chemischen Reaktors vorgesehen.

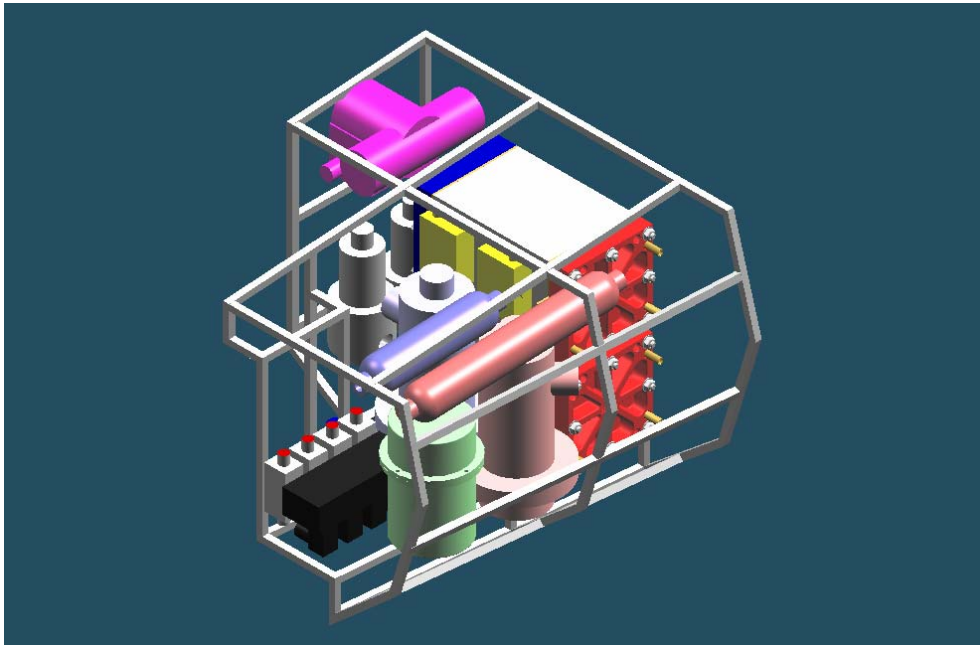


Abbildung 37: CAD-Modell des Brennstoffzellensystems. Die Rohrführungen sind aus Gründen der besseren Übersicht nicht eingezeichnet.

Auf Basis der Konstruktionsunterlagen wurde ein erstes Brennstoffzellensystem aufgebaut und in die gasdichte Umhüllung eingepasst (Abbildung 38).

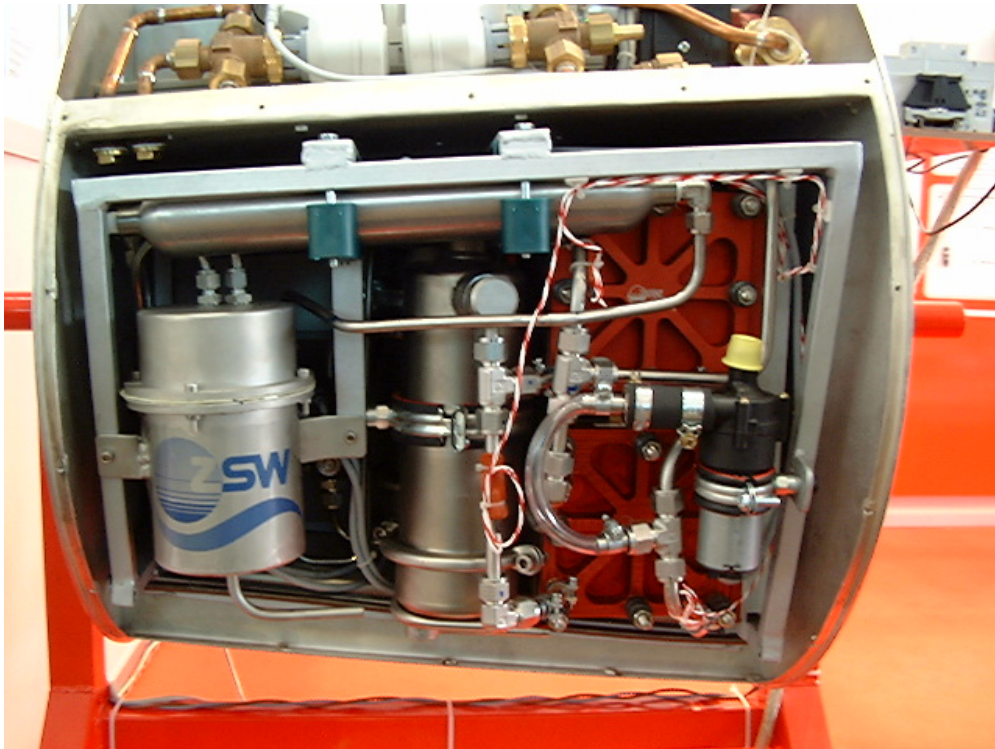


Abbildung 38: Brennstoffzellensystem aufgebaut im Modulträger

Erste Tests dieses Moduls zeigte die prinzipielle Funktionsfähigkeit des Moduls. Es ergaben sich in der gegebenen Einbaulage signifikante Unterschiede in der Leistung und Betriebsstabilität der Stacks, die durch eine ungleichmäßige hydraulische Kopplung der beiden Einzelstacks verursacht wurde.

Aus diesem Grund und aus Gründen weiter veränderter Einbauverhältnisse erfolgte eine Neukonstruktion des Einbaumoduls unter Verwendung eines 60 zelligen Stacks und eines Membranrekombinators. Die auszuspülenden Gase wurden zunächst in getrennte, aluminiumkaschierte, flexible Kunststoffbeutel gespült. Zur vollständigen Reaktion der Gase müssen diese allerdings mittels zweier kleiner Membranpumpen umgewälzt werden. Die Rekombination der Gase erfolgt bei Betriebstemperatur des Systems innerhalb weniger Minuten.

Zur Verbesserung des Wassermanagements wurde eine Kühlschlange an den Außenwänden der Kondensatabscheider festgeschweißt.

Abbildung 39 zeigt eine CAD-Studie der Bauteilanordnung im vorgesehenen Einbauraum einschließlich der Verrohrungselemente. Man erkennt die sehr enge Einbaulage der Einzelkomponenten sowie die komplexe Führung der Verrohrung. Die Führung der Anschlusskupplung muss der tatsächlichen Situation im Fahrzeug, vor allem der Lage der gasdichten Wand angepasst werden.



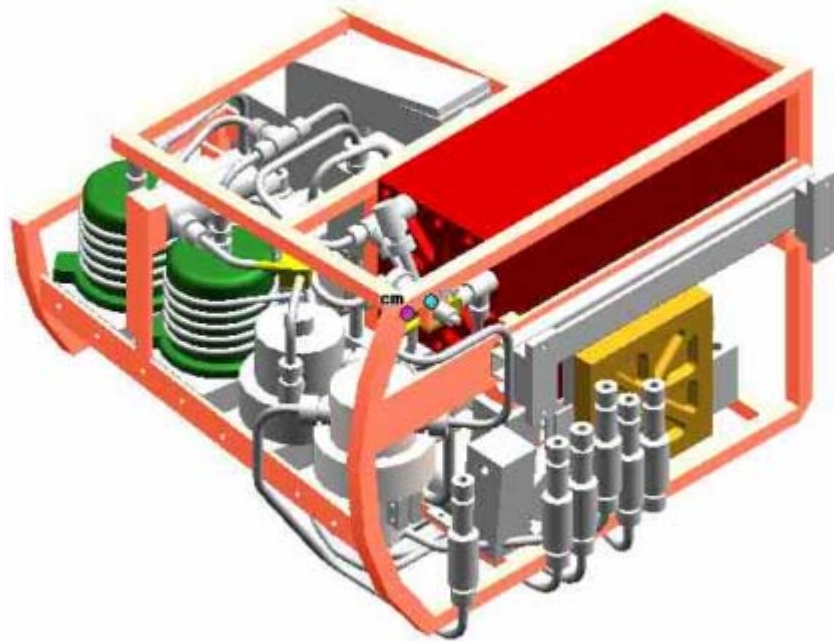


Abbildung 39: Konstruktionszeichnung des aktuellen Einbausystems. Der Brennstoffzellenstack ins in rot gezeichnet. Die Rekombinatorzelle ist in gelb dargestellt.

Die Veränderung der Einbaumasse machten zusätzlich die Anfertigung eines speziell konstruierten Kühlmittelbehälters. Zusätzlich war eine Spezialanfertigung des Pumpenkopfes für die von Enitech gelieferte Kühlmittelpumpe erforderlich. Beide Komponenten wurden aus PVC hergestellt.

Zur Verifikation der 3D-Konstruktion wurden zunächst Styropormodelle der Komponenten angefertigt und im zu den derzeit gültigen Einbaumaßen umgebauten Einbaurahmen platziert.

Der Baugruppenträger wird zur Vereinfachung von Montage und Wartungsarbeiten auf Schwerlastauszügen im gasdichten Gehäuse montiert.



Abbildung 40: Funktionsfähiges Brennstoffzellenmodul im Stahlrahmen.

Nach Verifikation der Einbaulage am Dummyflansch in Rostock, wurde ein Gesamtsystem in der aktuellen Konfiguration aufgebaut. Hierzu musste ein neuer, den Gegebenheiten angepasster und mit den Erfordernissen entsprechenden Aussteifungen versehener Einbaurahmen hergestellt werden. Abbildung 40 zeigt das zu Testzwecken im Stahlrahmen aufgebaute Modul. An diesen Modulen wurden die ersten Inbetriebnahmetests durchgeführt.

Zur Reduktion des Systemgesamtwichts musste die endgültigen Brennstoffzellenmodule in Aluminiumrohr aufgebaut werden. Durch die geringere Festigkeit von Aluminium im Vergleich zu Stahl war es erforderlich, die Versteifungsstruktur des Rahmens umzugestalten, wodurch der zur Verrohrung verfügbare Raum weiter eingeschränkt.

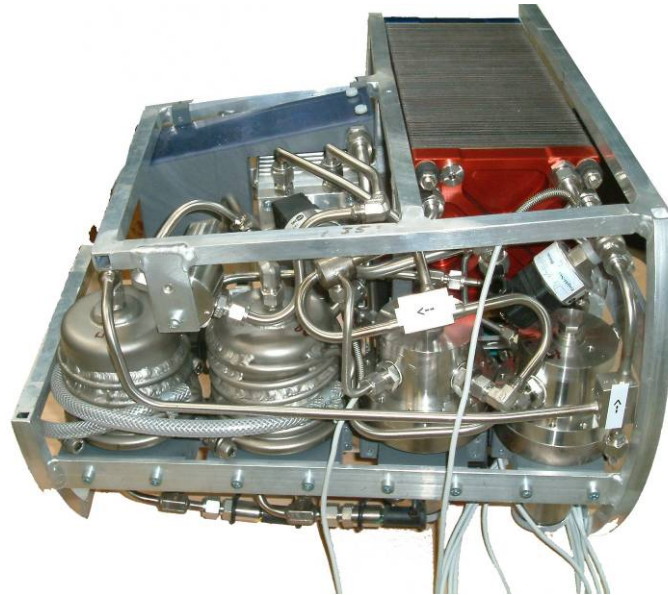


Abbildung 41: Komplett verrohrter Modulträgerrahmen

Abbildung 41 zeigt das fertig verrohrte Modul im Aluminiumträgerrahmen. Man erkennt deutlich die enge Rohrführung, die zur Fertigstellung des Rahmens erforderlich war.

## Systeminbetriebnahme

Ein erstes Einbausystem wurde versuchsweise mit der in das Fahrzeug zu integrierenden Steuerungshardware in einer Fahrzeugnahen Umgebung in Betrieb genommen. In Abbildung 42 ist der Mitschrieb der Systeminbetriebnahme dargestellt. Im Rahmen der Inbetriebnahme konnte das System langfristig mit einer Leistung von 1 kW betrieben werden konnten. Kurzzeitig war der Betrieb bei Nennleistung möglich.

Weitergehende Untersuchungen zum Systembetriebsverhalten und zur Stack- und Systeminbetriebnahme und Konditionierung fanden in einem speziell aufgebauten Prüfstand statt, der mit einer dem Fahrzeug identischen Steuerungshard- und -software ausgestattet (Abbildung 43).

Mit Hilfe dieses Systemprüfstands können sowohl Brennstoffzellenstacks unter den für DeepC erwarteten Betriebsbedingungen in Betrieb genommen, als auch Untersuchungen am Gesamtsystem durchgeführt werden. Abbildung 44 zeigt Betriebsdaten eines Stack Inbetriebnahmeversuchs.

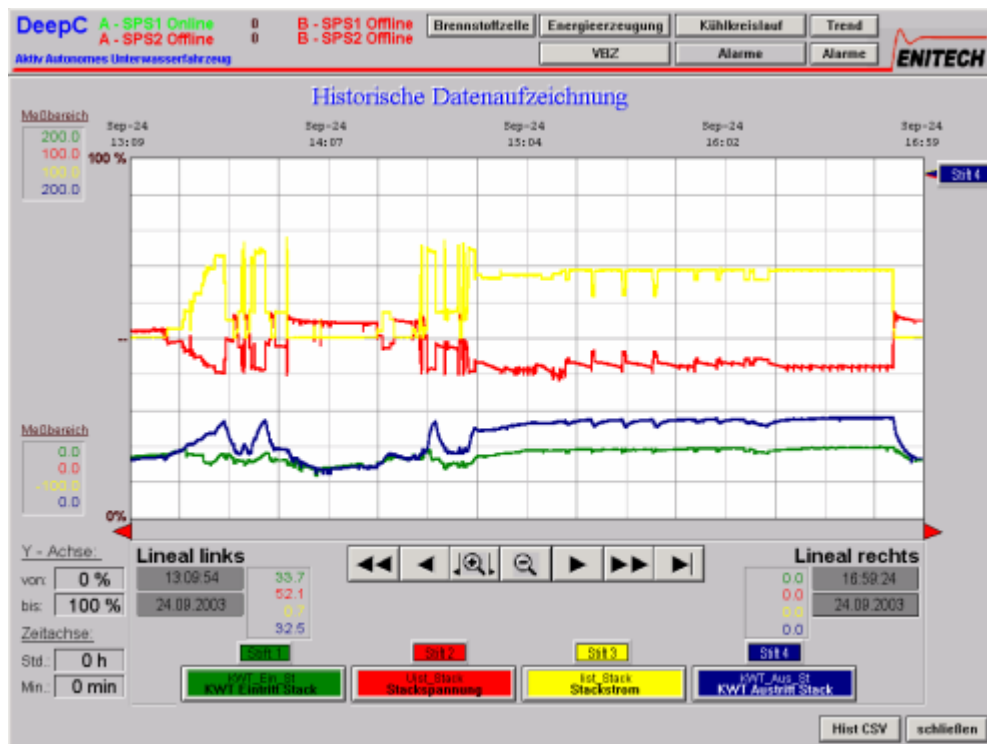
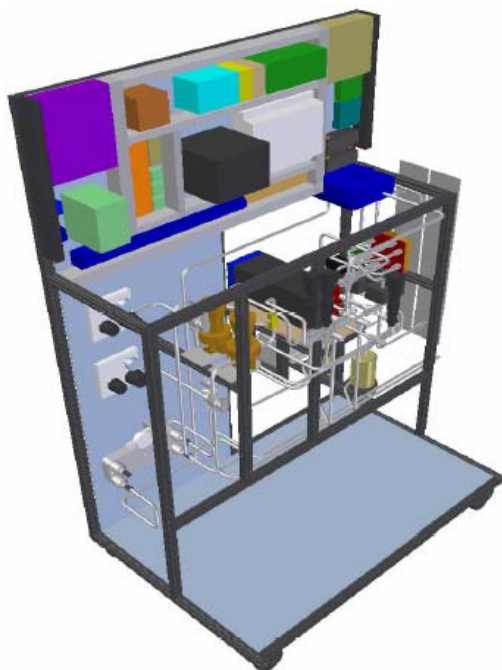
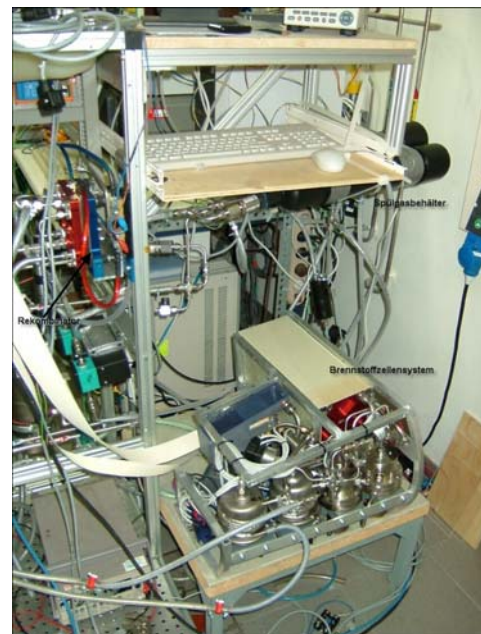


Abbildung 42: Mitschrieb der Inbetriebnahme des Systems



a)



b)

Abbildung 43: a) 3D-Zeichnung des modifizierten „Landtestsystems“.  
 b) Aufbau mit System während der Inbetriebnahme

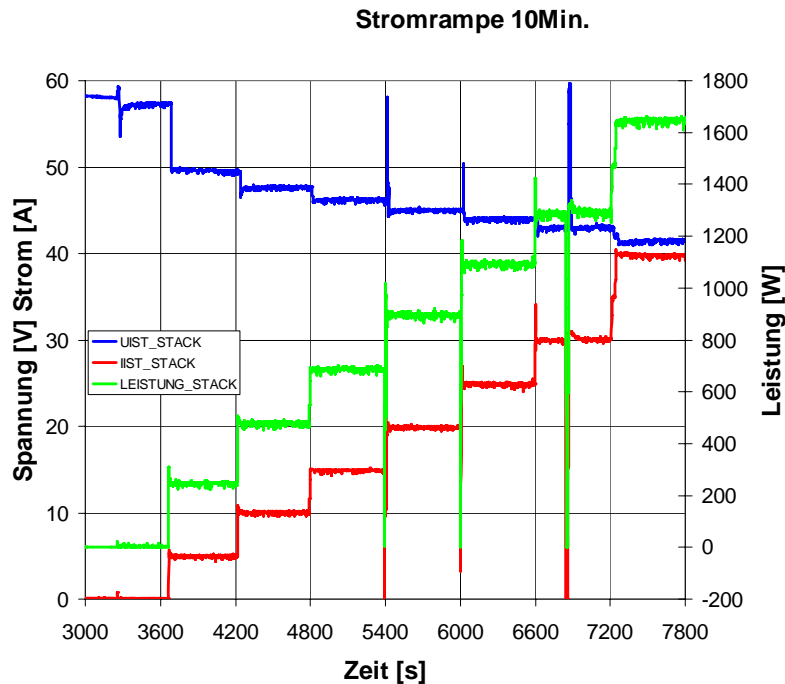


Abbildung 44: Betrieb eines 60-zelligen Stacks bei verschiedenen Stromstärken

Insgesamt wurden 3 Einbaumodule mit einer Stack-Auslegungsleistung von  $1,8 \text{ kW}_{el}$  hergestellt und zu Konditionierungszwecken in Betrieb genommen. Zum Nachweis der Einsatztauglichkeit wurden mit den Einbaumodulen Dauerversuche am Prüfstand durchgeführt. Die abgegebene Dauerleistung musste aus Gründen der limitierten Dauerlastfähigkeit der Belastungseinheit des Prüfstands auf  $1,4 \text{ kW}$  begrenzt werden. Abbildung 45 zeigt die Ergebnisse eines 60-stündigen Dauerversuchs am Prüfstand, wobei das Brennstoffzellenmodul und der Rekombinator wie im Fahrzeug im Prüfstandangebracht wurden. Dargestellt sind die Mittelwerte von Strom, Spannung und Leistung über einen Zeitraum von 15 Minuten. Als Belastungseinheit wurde ein Ladewandler von Enitech verwendet, die 24 V-Ebene des Systems war mit Batterien gepuffert.

In der Startphase wurde das BZ-System mit ca.  $900 \text{ W}$  belastet, nach ca.  $10 \text{ h}$  wurde die Maximallast vom Ladewandler ( $1,6 \text{ kW}$ ). Über die gesamte Versuchszeit gemittelt wurde der Versuch mit einer mittleren Leistungsabnahme von  $1,4 \text{ kW}$  aus dem Brennstoffzellensystem gefahren. Im Zuge des Versuchs wurden fallweise Störungen induziert, in denen das System sich aus den im Versuchsstand integrierten Batterien versorgen musste.

Es konnte gezeigt werden, dass das System unter den geforderten Betriebsbedingungen bei Teillast und Maximallast stabil betrieben werden konnte. Das im System integrierte Steuerungs- und Zustandsdiagnosesystem sowie das Lademanagement der „Bordbatterien“ musste während des Versuchsverlaufs neu parametrieren werden.

Abbildung 46 zeigt einen Ausschnitt aus den Dauerversuchsdaten. Man erkennt, die periodischen, gegenphasigen Variationen in Strom und Spannung bei konstanter Leistungsabgabe, die vor allem durch Inertgasansammlungen im System verursacht werden. Die Systemsteuerung löst einen so genannten Purgezyklus aus, sobald die kleinste Einzelzellspannung im Stack einen Grenzwert unterschritten hat.

Durch die Qualität der aus der zentralen Gas Infrastruktur bereitgestellten Gase Wasserstoff (3.0) und Sauerstoff (2.5) waren Purgezyklen etwa alle 4 Minuten erforderlich. Ferner mussten erwartungsgemäß die Vorratsbehälter für Inertgas während der Versuchslaufzeit

mehrfach manuell entleert werden. Dies ist bei Verwendung reinerer Gase (Qualität 5.0) wie im DeepC Fahrzeug vorgesehen nicht mehr zu erwarten.

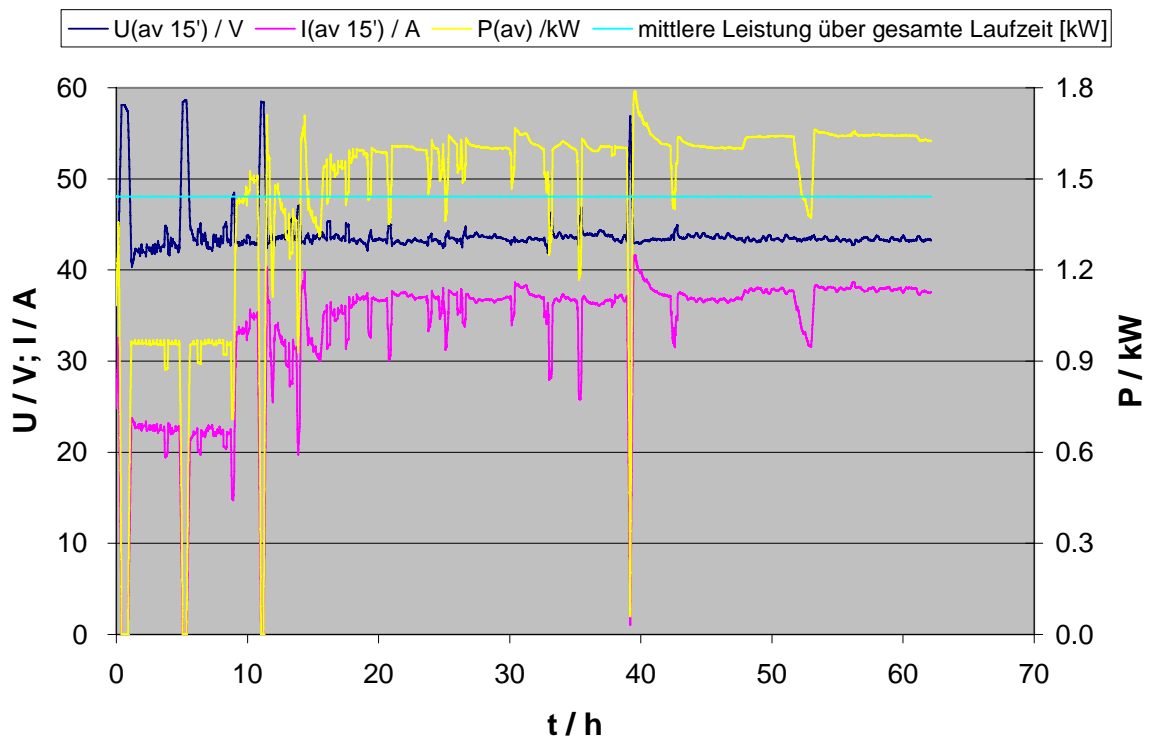


Abbildung 45: 60 stündiger Dauerversuch Einbaumodul #2

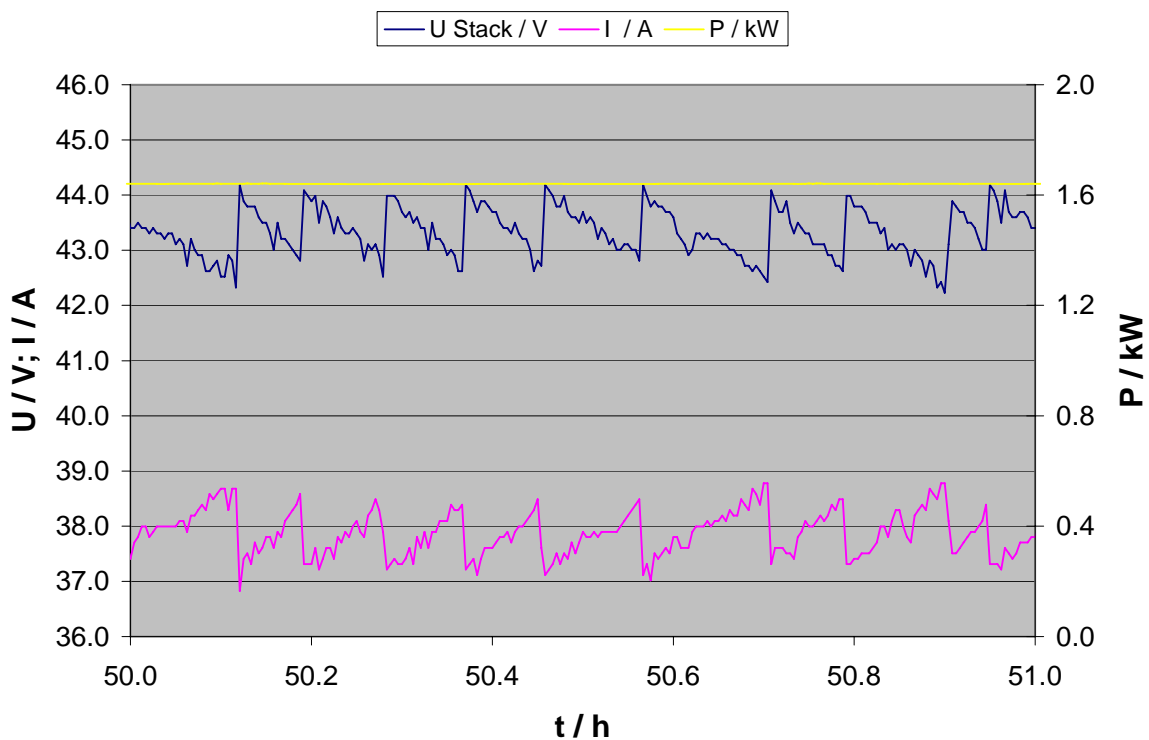


Abbildung 46: Ausschnitt aus dem Dauerversuch (Stunde 50 bis 51), Einbaumodul #2

Im Verlauf der Purgezyklen treten naturgemäß Verluste von Wasserstoff und Sauerstoff auf. Über den mehr als 60-stündigen Betrieb des Moduls mussten dadurch nur Einbußen von etwa 2% der Menge an mitgeführtem Wasserstoff und Sauerstoff in Kauf genommen werden. Bei Verwendung reinerer Gase sind auch an dieser Stelle geringere Verluste zu erwarten.

### **Zusammenfassung und Ausblick**

Im Verlauf des Vorhabens wurden die Voraussetzungen geschaffen, mit Reinwasserstoff und Sauerstoff betriebene Brennstoffzellenmodule mit einer Auslegungsleistung von 1,8 kW in einem autonomen Unterwasserfahrzeug einzusetzen. Hierzu wurden Materialien und Komponenten qualifiziert sowie die erforderliche System- und Steuerungstechnik entwickelt und im Prüfstand erprobt. Die ursprünglich auftretenden Membran Stabilitätsprobleme konnten in Kooperation mit den entsprechenden Zulieferern systemverträglich gelöst werden. Jedoch führt der Betrieb der Brennstoffzellen mit Reinwasserstoff und Sauerstoff nach wie vor zu einer beschleunigten Degradation der eingesetzten Aktivmaterialien. Begrenzend sind hier die Lebensdauern der Membran-Elektrode-Anordnungen (MEA). In Kurzstacktests konnte eine Lebensdauer von mehr als 1.000 Stunden nachgewiesen werden. Von den MEA Herstellern werden derzeit lebensdaueroptimierte Produkte vor allem für die Anwendung in der Kraft-Wärme-Kopplung entwickelt, die auch im Einsatz mit Wasserstoff und Sauerstoff eine erhebliche Erhöhung der Betriebsdauer erwarten lassen.

Es wurden insgesamt drei in die DeepC Fahrzeugumgebung einbaubare Brennstoffzellenmodule mit einer Auslegungsleistung von 1,8 kW hergestellt und am Prüfstand in Betrieb genommen. Leistung, Brennstoffverbrauch und Dichtigkeit der Module entsprechen den Auslegungsdaten.

Durch Verzögerungen bei der Komponentenqualifizierung konnten die Module jedoch nicht im realen Fahrzeug erprobt werden.

### **Verwertbarkeit der Ergebnisse**

Die bei der Entwicklung und Integration der Brennstoffzellenmodule gewonnenen Erkenntnisse ergaben wertvolle Hinweise für weitere Forschungs- und Entwicklungsarbeiten im Hinblick auf Lebensdauer und Sicherheit von Brennstoffzellensystemen. Diese werden am ZSW mit Partnern aus Forschung und Industrie weiter verfolgt. Als potenzielle Anwendungsfelder bieten sich außenluftunabhängige Stromversorgungsaggregate z.B. in der Meerestechnik, im Bergbau oder der Luftfahrt an.