

Gefördert durch:



Koordiniert durch:



Abschlussbericht

Verbundprojekt: Betrieb und Zuverlässigkeit eines Brennstoffzellensystems für Verkehrsflugzeuge (BeZel)

Teilvorhaben D

Förderkennzeichen: 03BV241D

Zuwendungsempfänger: DLR - Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.
(DLR), 51170 Köln

Ausführende Stelle: DLR - Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Institut
für Technische Thermodynamik (TT), Pfaffenwaldring 38-40, 70569 Stuttgart

Verbundprojektleitung: Airbus Operations GmbH

Laufzeit: 01.12.2014 - 31.12.2016

„Das diesem Bericht zugrundeliegende Forschungsvorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Verkehr und digitale Infrastruktur unter dem Förderkennzeichen 03BV241D gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieses Berichtes liegt beim Autor“



Gema Montaner Ríos
i.A. Prof. Dr.-Ing. Josef Kallo

Inhaltsverzeichnis

I.	Kurze Darstellung des Projektes.....	4
1	Aufgabenstellung	4
2	Darstellung der Vorarbeiten des Antragstellers	6
3	Planung und Ablauf des Vorhabens	9
3.1	Einbindung des Projektes und Projektstruktur	9
3.2	Projekt- und Meilensteinplanung.....	9
4	Wissenschaftlicher und technischer Stand	12
4.1	Bekannte Methoden, Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte	12
4.2	Literatur zum Thema (Auswahl).....	13
5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	17
II.	Eingehende Darstellung des Projektes.....	18
6	Erzielte Projektergebnisse	18
6.1	Ergebnisse AP 3.1 Identifikation kritischen Betriebsverhaltens	18
	AP 3.1.1: Voruntersuchungen sowie Auslegung, Aufbau und Inbetriebnahme eines modularen Brennstoffzellenlaborteststandes und Erarbeitung der Untersuchungsstrategien (Versuchsplan).....	18
	AP 3.1.2: Experimentelle Arbeiten zur Untersuchung potenziell kritischer Zustände und wissenschaftliche Auswertung	31
	AP 3.1.3: Entwicklung, Verifizierung und Validierung eines Simulationsmodells zur Beschreibung degradationsrelevanter Betriebsparameter.....	66
	AP 3.1.4: Zusammenhänge zwischen kritischen Betriebsbedingungen und Degradation/ Stabilität des Brennstoffzellensystems sowie der Auswirkungen auf die Komponentenauswahl und Systemarchitektur.....	73
6.2	Ergebnisse AP 3.2 Degradation und Stabilität.....	79
	AP 3.2.1: Arbeiten zur Entwicklung angepasster Brennstoffzellenbetriebsstrategien zur Minimierung der Degradation bzw. Verbesserung der Stabilität	79
	AP 3.2.2: Implementierung der angepassten Betriebsstrategien am Brennstoffzellenlaborteststand.....	113
	AP 3.2.3: Durchführung und wissenschaftliche Auswertung der experimentellen Arbeiten am Brennstoffzellenlaborteststand mit angepassten Brennstoffzellenbetriebsstrategien	114
	AP 3.2.4: Bewertung der angepassten Brennstoffzellenbetriebsstrategien bzgl. Degradation/Stabilität.....	124

7	Verwertbarkeit der Ergebnisse.....	127
8	Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	127
9	Erfolgte und geplante Veröffentlichungen.....	128
9.1	Veröffentlichungen	128
9.2	Erfindungen und Schutzrechtsanmeldungen	128
9.3	Vorträge, Workshops und Seminare	128
III.	Erfolgskontrollbericht (nicht öffentlich)	Error! Bookmark not defined.
IV.	Berichtsblatt (Document Control Sheet).....	Error! Bookmark not defined.

I. Kurze Darstellung des Projektes

1 Aufgabenstellung

In dem Verbundprojekt BeZel sollen weitere Schritte in Richtung des Betriebs und der Zulassung von brennstoffzellenbetriebenen, multifunktionalen Flugzeugsystemen gegangen werden. Ein wesentlicher Aspekt dabei ist die Bereitstellung von Wasserstoff, aber auch die Entwicklung relevanter Nebenaggregate spielt eine große Rolle. Am Ende soll es möglich sein, optimierte und integrationsfähige Funktionsmuster zu bauen und unter realistischen Bedingungen zu testen. Ein dritter Punkt ist die Optimierung der Lebensdauer des Systems als Ganzes und des Brennstoffzellen-Stacks im Speziellen. Durch die geplanten Untersuchungen sollen die kritischen Betriebszustände, bedingt durch den Einsatz in der Luftfahrt, identifiziert und bewertet werden. Daraus sind Strategien zu entwickeln, die diese Zustände vermeiden bzw., falls sie dennoch auftreten, diesen entgegenwirken.

Die drei Säulen einer erfolgreichen Integration der „Multifunktionalen Brennstoffzelle“ im Flugzeug sind neben der technischen Entwicklung, der Betrieb und die Zuverlässigkeit des Systems. Während das Vorgängerprojekt „BRIST“ die technische Integration des Systems im Labor als Ziel hat, soll im Nachfolgeprojekt BeZel der Fokus auf dem sicheren, stabilen, effizienten und langlebigen Betrieb und der Zuverlässigkeit liegen. Hierbei sollen die Aspekte der Wasserstoffversorgung und damit einhergehend der -sicherheit bzw. -speicherung untersucht werden. Die Nebensysteme, wie die Frachtrauminertisierung müssen angepasst und auf Zulassung überprüft werden. Mittels Laborbetrieb sollen, über die Funktionalität hinaus, für die Lebensdauer und Robustheit des Systems in einem ersten Schritt die kritischen Parameter bestimmt werden und Zusammenhänge zwischen Betriebsbedingungen und Degradation identifiziert und erfasst werden. Auf dieser Grundlage sind im nächsten Schritt in Bezug auf Degradation und Stabilität optimierte Betriebsstrategien zu entwickeln, die am Brennstoffzellenlaborteststand implementiert, untersucht und bewertet wird. Dabei ist sicherzustellen, dass das Brennstoffzellensystem mit state-of-the-art Gleichstrom-Konvertern und Leistungselektronik/Reglerarchitekturen funktionsfähig ist.

Das Projekt BeZel ist in 4 Arbeitspakete aufgeteilt, die den inhaltlichen Projektzielen zugeordnet sind. Startpunkt ist das AP 1 „Hydrogen Technology“, in dem die Wasserstofftechnik untersucht werden soll. Im AP 2 „Fuel Cell Peripherie“ werden die Anforderungen bezüglich der Tankinertisierung, Wassergenerierung und Feuerlöschung bearbeitet. Im AP 3 „System Operation and Durability“ werden die Untersuchungen hinsichtlich der Betriebs- und Lebensdauer der Brennstoffzellen durchgeführt. Im AP 4 „System Architecture of MFFC“ wird sowohl die spezielle Konvertertechnologie als auch die benötigte Lüftertechnologie entwickelt.

Folgende Teilziele sollen erreicht werden:

- Darstellung einer ökonomischen Wasserstoffversorgung.
- Untersuchung der Lebensdauer einer Brennstoffzelle unter Flugbedingungen.

- Bau eines flugtauglichen Wasserstoffsensoren.
- Brandunterdrückungssystem unter Nutzung von Inertgas.
- Bereitstellung eines kompakten DC/DC Spannungswandler-Prototypen.
- Entwicklung der HVDC Leistungselektronik für einen Kühlungslüfter.

Zum Nachweis der Eigenschaften der Komponenten sind vor allem Laborversuche notwendig, bei denen auch die spezifischen Luftfahrt-Bedingungen untersucht werden können. Wenn immer es organisatorisch möglich sowie technisch sinnvoll ist, soll ein bereits in einem anderen Projekt geplanter Flugversuch ebenfalls zur Validierung genutzt werden.

In der WBS in Abbildung 1 sind aufgrund einer internen Priorisierung Arbeitspakete als besonders strategisch wichtig ‚BLAU‘ und damit für eine erste Projektphase definiert worden. Dabei beteiligt sich das DLR an den Untersuchungen im Teilprojekt 3.

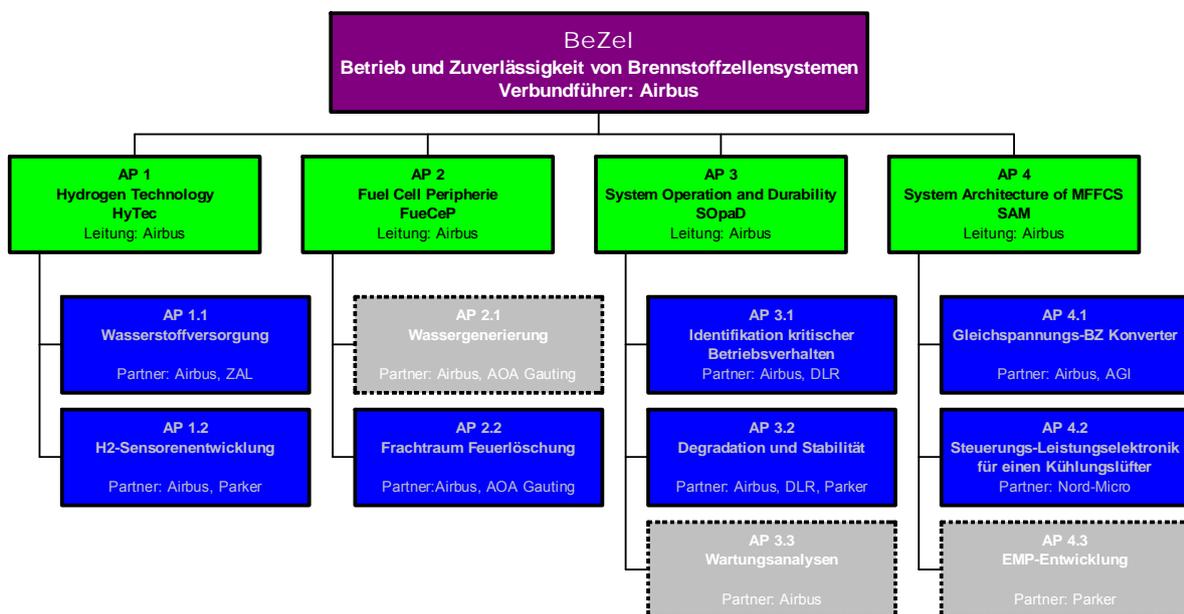


Abbildung 1: WBS des Projektes BeZel.

Im AP 3 übernimmt das Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V. (DLR) die Arbeiten zum Aufbau und Betrieb des Brennstoffzellenlaborteststandes sowie zur Entwicklung, Implementierung, Untersuchung und Bewertung einer in Hinblick auf Degradation und Stabilität optimierten Brennstoffzellensteuerung und -regelung.

Es ist das Ziel, die Erfüllung der Anforderungen bezüglich der geforderten Lebensdauer und Stabilität unter Berücksichtigung der Leistung bzw. Systemeffizienz nachzuweisen. Damit verbunden sind die Tests bzgl. der vom Verbundführer Airbus Operations GmbH zu benennenden Umgebungsbedingungen im Flugzeug. Die Ergebnisse der experimentellen Nachweisführung und die modellbasierte Darstellung von degradationsrelevanten Brennstoffzellenbetriebsparametern werden für (kritische) Betriebszustände in der Luftfahrt dokumentiert und dienen als Grundlage zur weiteren Entwicklung, Untersuchung und Bewertung einer optimierten Brennstoffzellensteuerung und -regelung.

2 Darstellung der Vorarbeiten des Antragstellers

Vor dem Verbundprojekt „Betrieb und Zuverlässigkeit eines Brennstoffzellensystems für Verkehrsflugzeuge“ (BeZel) wurden am DLR einschlägige Vorarbeiten in unterschiedlichen Brennstoffzellenprojekten realisiert, u. a.:

BMW Projekt Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf (ELBASYS)

Im Verbundprojekt ELBASYS wurde von Seiten des DLR das Teilarbeitspaket TP 4 „Integration von Brennstoffzellensystemen in die CFK Flugzeugarchitektur“ bearbeitet. Dieses Teilprojekt war in 3 Schwerpunkte gegliedert:

1: Der erste Schwerpunkt beinhaltete die Integration eines H₂/O₂ betriebenen Brennstoffzellensystems zur Energiebereitstellung im Notfall. Dieses Brennstoffzellensystem wurde von Airbus zur Verfügung gestellt und bereits für eine Flugfreigabe qualifiziert. Im Rahmen des Projektes wurde das Brennstoffzellensystem am Airbus Standort Hamburg/Deutschland in den Laderaum einer A320 eingebracht und dort während eines Standardfluges charakterisiert. Dabei erfolgte eine messtechnische Erfassung des Brennstoffzellen-Betriebes unter realistischen Vibrations-, Sicherheits- und Wärmemanagementaspekten, wobei mittels einer speziell eingebrachten Datenerfassungseinheit zum einen die flugspezifischen Umgebungsbedingungen, wie Temperatur, Druck, Vibrationen, Neigungswinkel etc., als auch die sich in deren Abhängigkeit ergebenden Leistungsparameter des Brennstoffzellensystems erfasst wurden.

2: Analysen bei Airbus haben ergeben, dass insbesondere Systeme von kommerziellem Interesse sind, die mehrere notwendige Funktionen im Flugzeug erfüllen. Neben der Energiebereitstellung im Notfall sind die Inertisierung des Tankvolumens mittels sauerstoffabgereicherter Luft und die Bereitstellung von Wasser zu nennen. Der zweite Schwerpunkt des Projektes beinhaltete daher die Entwicklung eines H₂/Luft betriebenen Brennstoffzellen-Systems. Der Fokus der Entwicklung lag hierbei in der Bedienung mehrerer Systemfunktionen, wie der Bereitstellung von elektrischer Energie, Inertgas und Produktwasser. Die Arbeiten beinhalteten neben der flugrelevanten Qualifizierung des Systems, die Entwicklung von Subsystemen welche die Bedienung der unterschiedlichen Systemfunktionen ermöglichen. Das System wurde in den Laderaum des A320 eingebracht und dort während eines Standardfluges charakterisiert.

3: Im dritten Schwerpunkt wurde das Brennstoffzellensystem zur Validierung des emissionsarmen Rollantriebs „ground taxiing“ verwendet. Dazu wurde neben dem Brennstoffzellensystem ein elektrischer Antrieb für das Bugfahrwerk des A320 entwickelt. Die Arbeiten beinhalteten neben der flugrelevanten Qualifizierung der Systeme, die Integration des BZ-Systems in den Laderaum des A320 sowie die Integration des Bugantriebes in das Bugfahrwerk und deren Charakterisierung im Bodenbetrieb. Diese Anwendung diente auch als öffentlichkeitswirksamer praktischer Nachweis der innovativen Technologie in der Luftfahrt, die zur Verbesserung der Umweltverträglichkeit der Flugzeuge im Flughafenbereich (geringere Schadstoff- und Lärmemissionen) beitragen kann.

BMBF Projekt Innovative Kabinensysteme INKA (Laufzeit: 2009-2014)

Das Teilprojekt „Effiziente Brennstoffzellensysteme“ zielte auf die Ausarbeitung der Integrationsaspekte eines Brennstoffzellensystems in einem Flugzeug unter Berücksichtigung der Schnittstellen und die Untersuchung eines multifunktionalen Brennstoffzellensystems für den Einbau in ein zukünftiges Flugzeug. Bei dem multifunktionalen Brennstoffzellensystem waren neben der bereitzustellenden elektrischen und thermischen Leistung auch die Bereitstellung von sauerstoffabgereicherter Luft und Wasser zu betrachten. Zentrale Fragestellungen war in dem Zusammenhang die Ausarbeitung einer effizienten und kostengünstigen Systemarchitektur, die Schnittstellendefinition zwischen Brennstoffzellensystem und Flugzeug, die Optimierung der Betriebsstrategien zur Erhöhung der Kraftstoffeffizienz und schließlich das Benchmarking des Brennstoffzellensystems. Vor diesem Hintergrund wurden die Brennstoffzellensysteme im Teilprojekt „Effiziente Brennstoffzellensysteme“ zunächst unter dem Gesichtspunkt der Flugzeugintegration betrachtet. Die Schwerpunkte dieses Projektes lagen in:

- Der Entwicklung eines Integrationskonzeptes für ein multifunktionales Brennstoffzellensystem, wobei Optimierungspotenziale in Verbindung mit den Energie- und Stoffflüssen im Flugzeug zu berücksichtigen waren.
- Der Bewertung von mögliche Schnittstellen zum Flugzeug hinsichtlich der Optimierung des Gesamtsystems und der Erarbeitung und Evaluierung von Konzepten zur Umsetzbarkeit der Anbindung an die Schnittstellen.
- Der Aufbau und die Qualifizierung des Brennstoffzellensystems bestehend aus Modul und Peripherie unter Berücksichtigung der zuvor bestimmten Spezifikationen.
- Der Dimensionierung/Auslegung der Komponenten und die Erarbeitung entsprechender Regelungskonzepte.
- Der Demonstration der Funktionalität an einem Brennstoffzellensystem sowie experimentelle Untersuchungen, zur Ableitung von Optimierungsansätzen.

BMVI Projekt Brennstoffzelle, Integration und Systemtests Brist (Laufzeit: 2010-2014)

Der Fokus des Verbundprojektes „Brennstoffzelle, Integration und Systemtests (BRIST)“ lag in der Ausarbeitung der Integrationsaspekte eines Brennstoffzellensystems in einem Flugzeug unter Berücksichtigung der Schnittstellen und die Untersuchung eines multifunktionalen Brennstoffzellensystems für den Einbau in ein zukünftiges Flugzeug. Durch den multifunktionalen Ansatz des Brennstoffzellensystems waren neben der bereitzustellenden elektrischen Energie vor allem auch die Bereitstellung von sauerstoffabgereicherter Luft und Wasser zu betrachten.

Die Ausarbeitung der Systemspezifikation war für die Schnittstellendefinition zwischen Brennstoffzellensystem und Flugzeug sowie die Ableitung der Systemarchitektur und der Betriebsstrategien zur Erhöhung der Kraftstoffeffizienz des Brennstoffzellen-systems von zentraler Bedeutung. Unter Berücksichtigung dieser Spezifikationen erfolgten die Auslegung

der Komponenten, die Erarbeitung der Regelungskonzepte und schließlich der Aufbau des Brennstoffzellendemonstrators. Im nächsten Schritt wurde der Betrieb des Brennstoffzellendemonstrators und dessen Subsystemen/-funktionen demonstriert und detailliert untersucht, um nachfolgend Ansätze zur Optimierung ableiten zu können.

Durch das Verbundprojekt BRIST sollte gewährleistet werden, dass eine Auswahl der in anderen parallel verlaufenden Brennstoffzellenentwicklungsprojekten aufgebauten und qualifizierten Systeme eine Technologiereife erreichen, die eine Überführung in die Entwicklungsaktivitäten eines industriellen Brennstoffzellensystemlieferanten für die Luftfahrt gewährleisten.

BMW Fuel Cell and Hydrogen Systems (FUCHS) (Laufzeit: 2012-2016)

Im Projekt „Fuel Cell and Hydrogen Systems“ (FUCHS) erfolgte die Untersuchung von Möglichkeiten, Architekturen und Strategien für den optimalen Betrieb von Brennstoffzellensystemen für Luftfahrtanwendungen.

Es wurde ein Notfallenergiesystem betrachtet. Dieses System muss unabhängig von den vorherrschenden Umgebungsbedingungen betrieben werden können. Dazu wurde ein Brennstoffzellensystem mit geschlossen rezirkulierter Kathode betrachtet, bei dem der Einfluss der verschiedenen Betriebsparameter auf den Wasserhaushalt sowie die Performance der Brennstoffzelle theoretisch und experimentell untersucht wurde, um einen stabilen und effizienten Betrieb des Brennstoffzellensystems sicherzustellen. In diesem Kontext wurden zudem theoretische Untersuchungen zu kritischen Betriebsbedingungen hinsichtlich der Dauerhaltbarkeit eines Brennstoffzellensystems erfasst. Dies ist eine notwendige Voraussetzung für die multifunktionale Systemintegration von Brennstoffzellen in zukünftige Generationen von Verkehrsflugzeugen sowie für die Optimierung prädiktiver Betriebs- & Regelstrategien solcher Systeme. Weiterhin wurde in Kooperation mit Parker Hannifin der Betrieb eines von Parker Hannifin entwickelten DC/DC Konverters an einer Brennstoffzelle erprobt. Parallel wurde mit der Entwicklung einer übergeordneten Steuereinheit begonnen, die die im Projekt entwickelten Betriebsalgorithmen und Prozeduren einer optimierten ODA-Generierung (Oxygen Depleted Air) an einem Brennstoffzellensystem zusammenführt und automatisiert realisiert.

Weiterhin wurde eine Regelstrategie für ein Brennstoffzellensystem entwickelt, welche die Aspekte elektrische Energie, ODA Generierung, spezifische Betriebsbedingungen im Flugzeug und Systemdynamik berücksichtigt. Alle für die Regelstrategie relevanten Bereiche werden innerhalb der verschiedenen Arbeitspakete bearbeitet. Dabei wurde der Einfluss von Störgrößen, wie z.B. des Kathodendruckes sowie der Betriebstemperatur auf den Wasserhaushalt des Systems erarbeitet. Zudem wurden Betriebskennfelder für die verschiedenen Beispielsysteme (Hydrogenics XR12 und HD10) und Betriebsweisen (Offener Betrieb auf der Kathode, partiell rezirkulierte Kathode, Doppelsystem mit serieller Kathode) erarbeitet und experimentell verifiziert. Auch das dynamische Verhalten der Systeme wurde untersucht, optimiert und bewertet sowie ein Hybridisierungskonzept erarbeitet. Der Fokus der Arbeiten lag dabei auf der weiteren Erarbeitung der relativen Feuchtesteuerung.

3 Planung und Ablauf des Vorhabens

3.1 Einbindung des Projektes und Projektstruktur

Das Projekt BeZel war in 4 Arbeitspakete aufgeteilt, die den inhaltlichen Projektzielen zugeordnet sind. Das DLR war an den Untersuchungen im Teilprojekt 3 beteiligt, das entsprechend Abbildung 2 gegliedert ist.

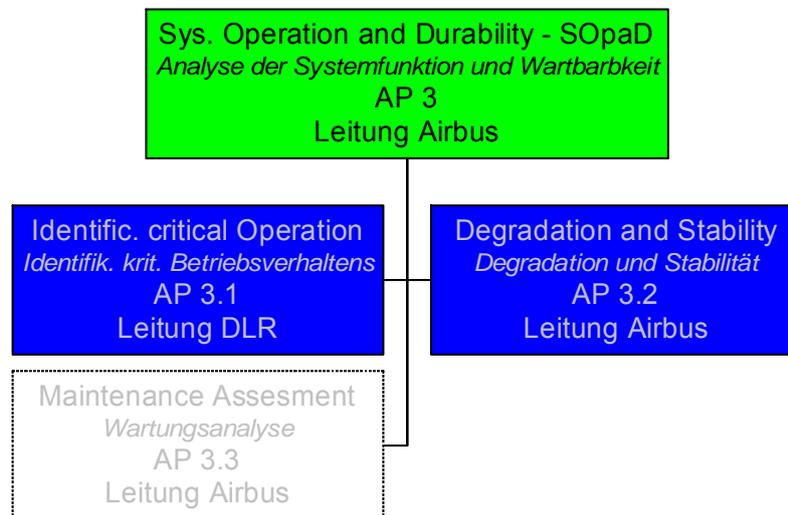


Abbildung 2: WBS des Teilprojektes AP 3 - System Operation and Durability.

Die inhaltliche Ausrichtung der beiden Arbeitspakete und die erzielten Ergebnisse werden in Kapitel 6 detailliert beschrieben.

3.2 Projekt- und Meilensteinplanung

Im Einzelnen wurden folgende Arbeitspakete (inkl. zugehöriger Meilensteine) bearbeitet:

AP 3.1: „Identifikation kritischen Betriebsverhaltens“

AP 3.1.1: Voruntersuchungen, Auslegung, Aufbau und Inbetriebnahme eines modularen Brennstoffzellenlaborteststandes und Erarbeitung der Untersuchungsstrategien.

AP 3.1.2: Experimentelle Arbeiten zur Untersuchung potenziell kritischer Zustände und wissenschaftliche Auswertung.

AP 3.1.3: Entwicklung, Verifizierung und Validierung eines Simulationsmodells zur Beschreibung degradationsrelevanter Betriebsparameter.

AP 3.1.4: Zusammenhänge zwischen kritischen Betriebsbedingungen und Degradation/ Stabilität des Brennstoffzellensystems sowie der Auswirkungen auf die Komponentenauswahl und Systemarchitektur.

MS DLR 01 Datenaustausch mit Verbundführer bzgl. krit. Zust. während der Flugmission.

MS DLR 02 Dokumentation der Voruntersuchungen bzgl. kritischer Betriebsparameter.

MS DLR 03 Dokumentation der Auslegung des Brennstoffzellenlaborteststandes.

- MS DLR 04** Fertigstellung und Inbetriebnahme des Brennstoffzellenlaborteststandes.
- MS DLR 05** Dokumentation der Untersuchungsstrategien bzgl. krit. Betriebsparameter.
- MS DLR 06** Dokumentation der ersten experimentellen Untersuchungen bzgl. krit. Betriebsparameter von Brennstoffzellen.
- MS DLR 07** Dokumentation des verfahrenstechnischen Simulationsmodells auf Systemebene zur Beschreibung degradationsrelevanter Betriebsparameter.
- MS DLR 08** Dokumentation der ersten modellbasierten Untersuchungen bezüglich degradationsrelevanter Betriebsparameter von Brennstoffzellen.
- MS DLR 09** Dokumentation der finalen experimentellen und modell-basierten Ergebnisse und Darstellung der Auswirkungen auf die Degradation und Stabilität unter Berücksichtigung der Leistung /Effizienz im Brennstoffzellenbetrieb.
- MS DLR 10** Abschluss AP 3.1 „Identifikation krit. Betriebsverhaltens“.

AP 3.2: „Degradation und Stabilität“

- AP 3.2.1: Arbeiten zur Entwicklung angepasster Brennstoffzellenbetriebsstrategien zur Minimierung der Degradation bzw. Verbesserung der Stabilität.
- AP 3.2.2: Implementierung der angepassten Betriebsstrategien am Brennstoffzellenlaborteststand.
- AP 3.2.3: Durchführung und wissenschaftliche Auswertung der experimentellen Arbeiten am Brennstoffzellenteststand mit angepassten Betriebsstrategien.
- AP 3.2.4: Bewertung der angepassten Betriebsstrategien bzgl. Degradation/Stabilität.
- MS DLR 11** Dokumentation der entwickelten angepassten Betriebsstrategien des Brennstoffzellenlaborteststandes.
- MS DLR 12** Soft-/Hardwareseitige Anpassung des Brennstoffzellenlaborteststandes.
- MS DLR 13** Dokumentation der erweiterten experimentellen Ergebnisse inkl. abschließender Bewertung.
- MS DLR 14** Abschluss AP 3.2 „Degradation und Stabilität“ und Projektende.

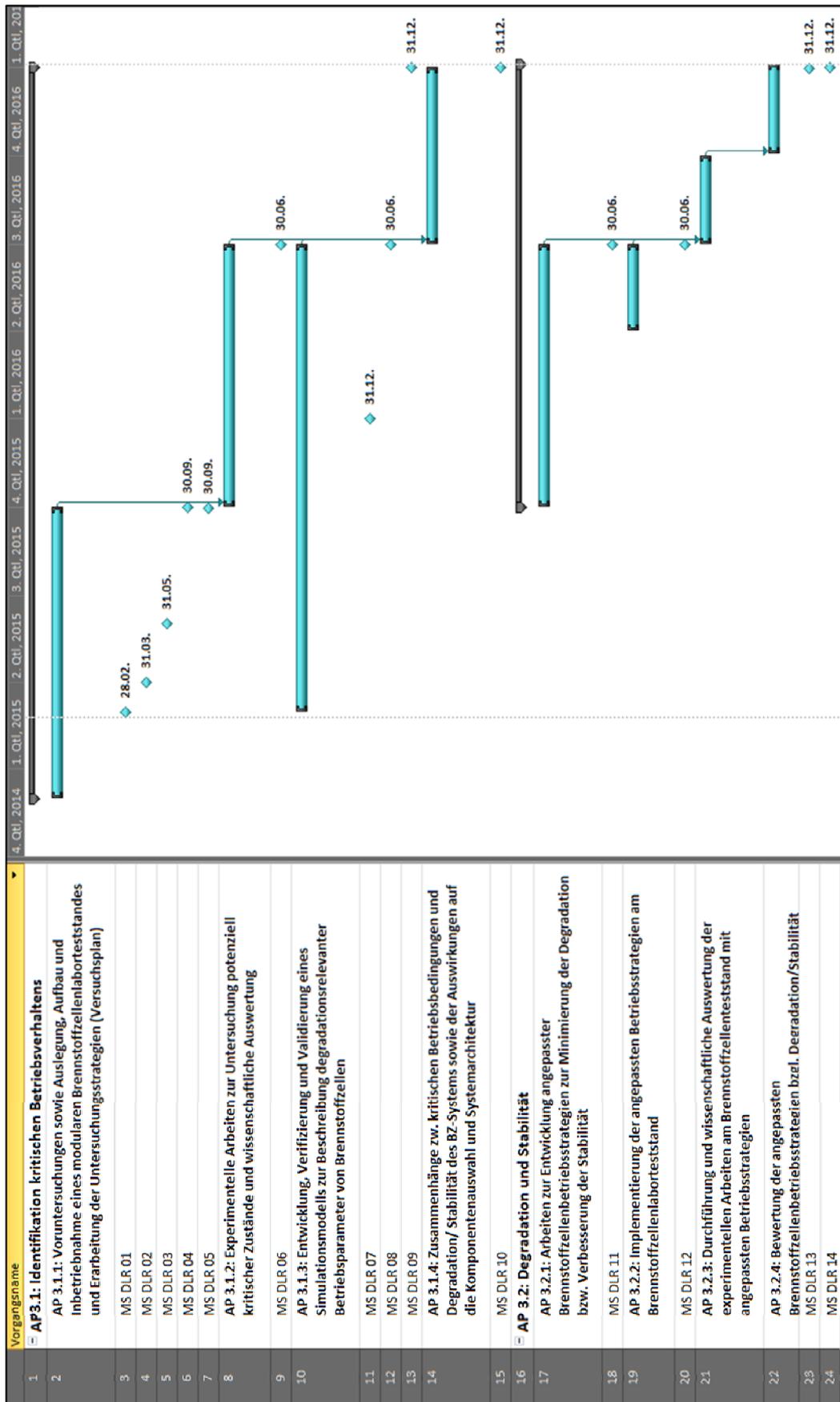


Abbildung 3: Projektplanung und Meilensteine der Arbeiten in AP 3.1 und AP 3.2.

4 Wissenschaftlicher und technischer Stand

4.1 Bekannte Methoden, Konstruktionen, Verfahren und Schutzrechte

Um eine Effizienzsteigerung im Flugzeugbetrieb zu ermöglichen, entwickeln die Zivilflugzeughersteller Airbus und Boeing Brennstoffzellensysteme mit verschiedenen Ansätzen zur Verwendung als Bordstromeinheiten. Boeing hat diesbezüglich einige Studien beauftragt und veröffentlicht [1-2]. Außerdem hat Boeing im April 2008 einen ursprünglich für 2004 angekündigten erfolgreichen Flugtest eines Motorseglers mit elektrischem Antrieb (Hybridsystem Brennstoffzelle und Batterie) als Pressemeldung veröffentlicht [3-4].

Das DLR für Technische Thermodynamik in Stuttgart brachte das Forschungsflugzeug Antares DLR-H₂ hervor, dass das weltweit erste bemannte und ausschließlich mit Brennstoffzellen angetriebene Flugzeug ist. Als Kraftstoff der Antares DLR-H₂ kommt Wasserstoff zum Einsatz, ist dieser mit regenerativem Strom hergestellt, sind Start, Flug und Landung völlig CO₂-frei. Der offizielle Erstflug der Antares DLR-H₂ fand am 7. Juli 2009 in Hamburg statt, im November 2009 konnte mit einer Flughöhe von 2558 Metern die Funktionsfähigkeit der Brennstoffzelle bei Unterdruckbedingungen in mehr als 2000 Metern Höhe bewiesen werden.

Die Fachabteilungen bei Airbus (Hamburg) arbeiten mit dem DLR seit Jahren an der Entwicklung von Brennstoffzellensystemen für die Luftfahrt [5-8]. Die Kooperation beinhaltet die stationäre und dynamische Modellierung von Brennstoffzellensystemen, die Auslegung von Brennstoffzellen für die Anwendung im Zivilflugzeugen, den Test von Systemen unter luftfahrtrelevanten Bedingungen und die Qualifizierung der Systeme. Ein wichtiger Meilenstein in dieser Kooperation war der erstmalige Test eines Brennstoffzellensystems an Bord eines Zivilflugzeugs, bei dem das System zum Betrieb der hydraulischen und elektrischen Backup-Systeme eingesetzt wurde [7]. Das auf reinem Wasserstoff und Sauerstoff basierende Brennstoffzellensystem mit 20 kW wurde im Rahmen des LuFo IV-Projektes ELBASYS getestet und wurde dabei zum Betrieb der elektrischen Motorpumpe des Reserve-Hydraulikkreises und der Querruder des Flugzeugs eingesetzt.

Der Stand der Technik ist zum Zeitpunkt des Projektstarts folgendermaßen zusammenzufassen: Brennstoffzellensysteme mit Niedertemperaturbrennstoffzellen (Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen) besitzen die technologische Reife und Robustheit, um in der realen Flugzeugumgebung getestet zu werden. Diese Systeme sind aber bislang noch nicht in die Flugzeugarchitektur integriert, die Möglichkeiten des multifunktionalen Brennstoffzelleneinsatzes werden noch nicht genutzt. Damit konnte auch die Effizienzsteigerung und die erforderliche Langlebigkeit der Brennstoffzellen für einen Einsatz im Flugzeug noch nicht durch experimentelle flugrelevante Untersuchungen nachgewiesen werden. Daher wurde der Fokus im Projekt BeZel auf die genannten technologischen Ziele und die Brennstoffzellen-Systemtests gelegt. Erfindungsmeldungen und Schutzrechte Dritter auf diesem Gebiet waren dem Zuwendungsempfänger zu Beginn der Projektbearbeitung nicht bekannt.

Zitierte Literatur:

- [1] Eelman S., Daggett D. L., Zimmermann M., Seidel G. (2003). High Temperature Fuel Cells as Substitution of the Conventional APU in Commercial Aircraft. DGLR-JT2003-183, Deutscher Luft- und Raumfahrtkongress
- [2] Daggett D. L., Lowery N., Wittmann J. (2005). Fuel Cell APU for Commercial Aircraft. Proceedings H2-Expo Hamburg
- [3] Friend M. G., Daggett D. L. (2003). Fuel Cell Demonstrator Airplane. AIAA 2003-2868, AIAA/ICAS International Air and Space Symposium and Exposition, Dayton, Ohio
- [4] http://www.boeing.com/news/releases/2008/q2/080403a_nr.html
- [5] Rothhammer W. (2004). Power Optimized Aircraft, Proceedings H2-Expo 2004
- [6] Rothhammer W. (2005). Airbus Fuel Cell System Approach. Proceedings H2-Expo 2005
- [7] http://www.airbus.com/en/presscentre/pressreleases/pressreleases_items/08_02_19_emission_free_power.html
- [8] Heinrich, H.-J. (2007). Brennstoffzellensysteme für Anwendungen in der Luftfahrt. H2-Symposium Wasserstoff-Zukunft

4.2 Literatur zum Thema (Auswahl)

- Aceves, S. M. (2006). Vehicular storage of hydrogen in insulated pressure vessels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(1), 2274-2283.
- Ahluwalia, R. K., et al. (2009). Automotive hydrogen storage system using cryo-adsorption on activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 5476-5487.
- Amirinejad, M., (2006). Effects of operating parameters on performance of a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 161, 872-875.
- Anderson R., et al. (2010). A critical review of two-phase flow in gas flow channels of proton exchange membrane fuel cells. *J. Power Sources*, 195(15),4531-4553.
- Cheng P., Wang C.Y. (1996). A multiphase mixture model for multiphase, multicomponent transport in capillary porous media—II. Numerical simulation of the transport of organic compounds in the subsurface. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 39(17), 3619-3632.
- Chu D., et al. (1999). Performance of polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) stacks – Part 1. Evaluation and simulation of an air-breathing PEMFC stack. *Journal of Power Source*, 83, 128-133.
- Corbo P., Migliardini F., Veneri O. (2009). Hydrogen release properties of lithium alanate for application to fuel cell propulsion systems. *Journal of Power Sources*, 193, 285-291.
- Daggett D. L., Lowery N., Wittmann J. (2005). Fuel Cell APU for Commercial Aircraft. Proceedings H2-Expo Hamburg.
- Eelman S., Daggett D. L., Zimmermann M., Seidel G. (2003). High Temperature Fuel Cells as Substitution of the Conventional APU in Commercial Aircraft. DGLR-JT2003-183, Deutscher Luft- und Raumfahrtkongress.

- Francia, C., Ijeri, V. S., Specchia, S., Spinelli, P. (2011). Estimation of hydrogen crossover through Nafion® membranes in PEMFCs. *Journal of Power Sources*, 196, 1833-1839.
- Friend M. G., Daggett D. L. (2003). Fuel Cell Demonstrator Airplane. AIAA 2003-2868, AIAA/ICAS International Air and Space Symposium and Exposition, Dayton, Ohio.
- Gurau V., Edwards R. V., Mann J. A., Zawodzinski T. a. (2005). A Look at the Multiphase Mixture Model for PEM Fuel Cell Simulations. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11(8), p. B132.
- Gurau V. (2009). Response to 'Comment on "A Look at the Multiphase Mixture Model for PEM Fuel Cell Simulations" [Electrochem. Solid-State Lett., 11, B132 (2008)]'. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 12(2), S2.
- Haraldsson, K. et al. (2005). Effects of ambient conditions on fuel cell vehicle performance. *Journal of Power Sources*, 145, 298-306.
- Heinrich, H.-J. (2007). Brennstoffzellensysteme für Anwendungen in der Luftfahrt. H2-Symposium Wasserstoff-Zukunft in Hamburg.
- Hinds, G., et al. (2009). Novel in situ measurements of relative humidity in a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 186, 52-57.
- Hodoshima, S., Arai, H., Takaiwa, S., Saito, Y. (2003). Catalytic decalin dehydrogenation/naphthalene hydrogenation pair as a hydrogen source for fuel-cell vehicle. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 1255-1262.
- Hou J., Yu H., Zhang S., Sun S., Wang H., Yi B., Ming P. (2006). Analysis of PEMFC freeze degradation at -20 °C after gas purging. *Journal of Power Sources*, 162(1), 513-520.
- ICAO Doc. 7488/2, International Civil Aviation Organization, <http://www.icao.int/>
- Jiang F., Fang W., Wang C. (2007). Non-isothermal cold start of polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 53, 610-621.
- Jiang F., Wang C. (2008). Potentiostatic Start-Up of PEMFCs from Subzero Temperatures. *Journal of the Electrochemical Society*, 155(7), B743-B751.
- Jiang, R., et al. (2001). Stack design and performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 93, 25-31.
- Kallo, J., Heinrich, H.-J., Saballus, M., Renouard-Vallet, G., Friedrich, K.A. (2007). Fuel Cell System Implementation, Start-up and Test in an Airbus A320 Aircraft. Conference Distribution, Fuel Cell Seminar and Exposition, San Antonio.
- Kariya, N., et al. (2003). Efficient hydrogen production using cyclohexane and decalin by pulsespray mode reactor with Pt catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 247, 247-259.
- Kim, S., et al. (2004). The effect of stoichiometry on dynamic behavior of a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) during load change. *Journal of Power Sources*, 135, 110-121.
- Kojima, Y., et al. (2004). Development of 10 kW-scale hydrogen generator using chemical hydride. *Journal of Power Sources*, 125, 22-26.

- Kurzweil, P. (2003). Brennstoffzellentechnik – Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen. Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Son Verlag/GWV Fachverlag GmbH.
- Larminie, J., et al. (2003). Fuel Cell Systems Explained. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd.
- Mallant, R. K. A. M. (2003). PEMFC systems: the need for high temperature polymers as a consequence of PEMFC water and heat management. *Journal of Power Sources*, 118, 424-429.
- Okada Y., et al. (2006). Development of dehydrogenation catalyst for hydrogen generation inorganic chemical hydride method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, 1348-1356.
- Paggiaro, R. G. (2008). Investigation of Cryogenic Hydrogen Storage on High Surface Area Activated Carbon: Equilibrium and Dynamics, Dissertation, Technische Universität München.
- Patankar S. V. (2013). Numerical heat transfer and fluid flow. Taylor & Francis.
- Rossow, C.-C., Wolf, K., Horst, P. (2013). Handbuch der Luftfahrzeugtechnik. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG.
- Rothhammer W. (2004). Power Optimized Aircraft. Proceedings H2-Expo 2004.
- Rothhammer W. (2005). Airbus Fuel Cell System Approach. Proceedings H2-Expo 2005.
- Santarelli, M. G., et al. (2007). Experimental analysis of cathode flow stoichiometry on the electrical performance of a PEMFC stack. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 710-716.
- Santarelli, M. G., et al. (2007). Experimental analysis of the effects of the operating variables on the performance of a single PEMFC. *Energy Conversion and Management*, 48(1), 40-51.
- Schilo, C., et al. (2007). Fuel Cell Application in a New Configured Aircraft. Conference Distribution, CEAS European Air and Space Conference, Berlin.
- Schumann, P., Graf, C., Friedrich, K. A. (2008). Modelling and Simulation of a PEM Fuel Cell System for Aircraft Applications. *Electrochemical Society Transactions*, 12, 651-661.
- Schumann, P., Graf, C., Kallo, J., Friedrich, K. A. (2008). Modelling and Validation of a Membrane Humidifier for PEM Fuel Cell Systems. Conference Distribution, 5th Symposium on Fuel Cell Modelling and Experimental Validation, Winterthur.
- V. Starikovicius, V. (2003). The multiphase flow and heat transfer in porous media. *Fraunhofer ITWM*, 55(55).
- Strobel, R., Garche, J., Moseley, P. T., Jorissen, L., Wolf, G. (2006). Hydrogen storage by carbon materials. *Journal of Power Sources*, 159, 781-801.
- Strubel, V. (2008). Hydrogen Storage Systems for Automotive Application. Abschlussbericht EU Projekt No. 502667.

- Tabe Y., Saito M., Fukui K., Chikahisa T. (2012). Cold start characteristics and freezing mechanism dependence on start-up temperature in a polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 208, 366-373.
- Tolj I., Bezmalinovic D., Barbir F. (2011). Maintaining desired level of relative humidity throughout a fuel cell with spatially variable heat removal rates. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(20), 13105-13113.
- Vetterling W. T., Teukolsky S. A., Flannery B. P., Press W. H. (1992). Numerical recipes in C: *the art of scientific computing*. Cambridge University Press New York, NY, USA.
- Wang C. Y. (2009). Comment on 'A Look at the Multiphase Mixture Model for PEM Fuel Cell Simulations' [Electrochem. Solid-State Lett., 11, B132 (2008)]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 12(2), S2.
- Wang C. Y., Cheng P. (1996). A multiphase mixture model for multiphase, multicomponent transport in capillary porous media—I. Model development. *Int. J. Heat Mass Transf.*, 39(17), 3607-3618.
- Wang H. et al. (2008). A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies. *Journal of Power Sources*, 184 (1), 104-119.
- Wang Y., Basu S., Wang C.-Y. (2008). Modeling two-phase flow in PEM fuel cell channels. *J. Power Sources*, 179(2), 603-617.
- Weber A. Z., Newman J., Radke C. (2011). FY 2011 Annual Progress Report, V.F.7
- Yan, Q., Toghiani, H., Lee, Y. W., Liang, K., Causey, H. (2006). Effect of sub-freezing temperatures on a PEM fuel cell performance, startup and fuel cell components. *Journal of Power Sources*, 160(2), 1242-1250.

5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des vorliegenden Forschungsvorhabens erfolgten zwischen dem DLR, Airbus Operations GmbH (Verbundführer), Airbus Group Innovations (Partner), AOA Apparatebau Gauting GmbH (Partner), Nord-Micro (Partner), und dem ZAL (Partner) regelmäßige Erfahrungsaustausche und Abstimmungen, so dass die realisierten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten in eine Überführung der Brennstoffzellentechnologie in die Luftfahrt münden können. Durch die frühzeitige Zusammenarbeit mit Anwendern und industriellen Systemintegratoren/Systemlieferanten konnten die gewonnenen Erkenntnisse direkt in die Weiterentwicklung der Produkte/Systeme einfließen und zur Definition zukünftiger Forschungs- und Entwicklungsprojekte führen.

Eine Zusammenarbeit und Kooperation zwischen dem DLR und externen Forschungseinrichtungen, wie der Technischen Universität Hamburg-Harburg erfolgte im Rahmen einer studentischen Abschlussarbeit.

II. Eingehende Darstellung des Projektes

6 Erzielte Projektergebnisse

6.1 Ergebnisse AP 3.1 Identifikation kritischen Betriebsverhaltens

AP 3.1.1: Voruntersuchungen sowie Auslegung, Aufbau und Inbetriebnahme eines modularen Brennstoffzellenlaborteststandes und Erarbeitung der Untersuchungsstrategien (Versuchsplan)

3.1.1 a) Voruntersuchungen zu kritischen Brennstoffzellenzuständen

Trotz ihres prinzipiellen Aufbaus ohne bewegliche Komponenten und der direkten elektrochemischen Energiewandlung besteht auch beim Betrieb von Brennstoffzellen die Gefahr der Leistungsabnahme bzw. des Systemversagens. Dieser Degradationsprozess zeigt sich in Form sowohl reversibler als auch irreversibler Auswirkungen und kann in die folgenden drei Bereiche eingeteilt werden:

1. **Dauerhaltbarkeit** (engl. *durability*). Die Fähigkeit eines Brennstoffzellen-Stacks, einer permanenten Leistungsabnahme mit der Zeit zu widerstehen. Diese Leistungsabnahme führt im Allgemeinen nicht zum Totalausfall, sondern eher zur kontinuierlichen Abnahme der Zellspannung, welche nicht reversibel/wiederherstellbar ist. Dieser Bereich bezeichnet also die generelle Alterung der Zelle/des Stacks.
2. **Stabilität** (engl. *stability*). Die Fähigkeit eines Brennstoffzellen-Stacks, einer möglichen Leistungsabnahme entgegenzuwirken, eine solche auszugleichen oder diese wiederherzustellen. Für die Stabilität sind daher die Betriebsbereiche/-parameter und (reversible) Materialveränderungen essentiell. Dieser Bereich bezeichnet also die generelle Beständigkeit der Zelle/des Stacks.
3. **Zuverlässigkeit** (engl. *reliability*). Die Fähigkeit eines Brennstoffzellen-Stacks, eine spezifizierte Leistung unter bestimmten Betriebsbedingungen für eine entsprechende Betriebsdauer zur Verfügung zu stellen. Dies betrifft insbesondere die jeweiligen Betriebsdauern bis zu einem Totalausfall bzw. einer inakzeptablen Leistungsabnahme. Dieser Bereich bezeichnet also die generelle Funktionsfähigkeit der Zelle/des Stacks.

Es ist klar, dass diese drei Bereiche nicht strikt disjunkt sind und es einen Übergang von der Stabilität über die Dauerhaltbarkeit hin zur Zuverlässigkeit eines Brennstoffzellen-Stacks gibt. Unter der Degradation eines Brennstoffzellen-Stacks im Betrieb wird dann die gesamte Leistungsabnahme verstanden, welche sich in Summe aus den Bereichen Dauerhaltbarkeit und Stabilität ergibt; hierzu werden die auftretenden Anstiege der entsprechenden Überspannungen aufsummiert. Für die meisten Anwendungen von Brennstoffzellen ist eine Gesamtdegradation bis auf 90 % der (elektrischen) Ausgangsleistung des/der Stacks

akzeptabel; unter Berücksichtigung der erforderlichen Betriebsdauern ergibt dies die jeweils zulässige Degradationsrate (gemessen in $\mu V h^{-1}$).

Zu Beginn der Voruntersuchungen wurden die primären Degradationsmechanismen der verschiedenen Komponenten eines Niedertemperatur-Brennstoffzellen-Stacks mit Polymerelektrolyt-Membran katalogisiert (vgl. Tabelle 1). Hierbei zeigt sich, dass der Degradationsprozess auf der Anodenseite sehr ähnlich zu der Degradation auf Kathodenseite ist, während die jeweilige Intensität der Effekte auf Kathodenseite jedoch dominiert.

Tabelle 1: Vorab-Katalogisierung möglicher Degradationsmechanismen bei PEM-Brennstoffzellen.

Ursache der Leistungsabnahme	Mögliche Degradationsmechanismen		
	Diffusionslage und Katalysator auf Anodenseite	Polymerelektrolyt-Membran	Diffusionslage und Katalysator auf Kathodenseite
Abnahme der katalytisch aktiven Fläche; <i>Leistungsabnahme nahezu unabhängig von der Stromdichte.</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Sintern • Ablösung • Verunreinigung • Adsorption 		<ul style="list-style-type: none"> • Sintern • Ablösung • Verunreinigung • Adsorption • Platinoxid-Bildung
Anstieg des Ohm'schen Widerstandes (durch Ionen und Elektronen); <i>Leistungsabnahme annähernd proportional zur Stromdichte.</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Austrocknung • Verunreinigung (Kationen) • Anstieg Kontaktwiderstand 	<ul style="list-style-type: none"> • Austrocknung • Verunreinigung (Kationen) 	<ul style="list-style-type: none"> • Austrocknung • Verunreinigung (Kationen) • Anstieg Kontaktwiderstand
Auftreten von Massentransportlimitierungen; <i>Leistungsabnahme exponentiell mit der Stromdichte.</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Fluten (GDL & Kat.) • Verstopfung Kanäle • Kohlenstoffoxidation 		<ul style="list-style-type: none"> • Fluten (GDL & Kat.) • Verstopfung Kanäle • Kohlenstoffoxidation
Übertritt von Reaktanden und/oder elektrische Kurzschlüsse; <i>Leistungsabnahme dominant bei kleinen Stromdichten.</i>		<ul style="list-style-type: none"> • Kurzschluss durch Membran • Kurzschluss durch Dichtung • Leckage durch Membran • Leckage durch Dichtung 	

In Absprache mit dem Verbundführer wurde im Zuge der weiteren Voruntersuchungen zunächst eine qualitative Abhängigkeit der Degradationsmechanismen von den Betriebsparametern erstellt, wie in Abbildung 4 exemplarisch dargestellt ist.

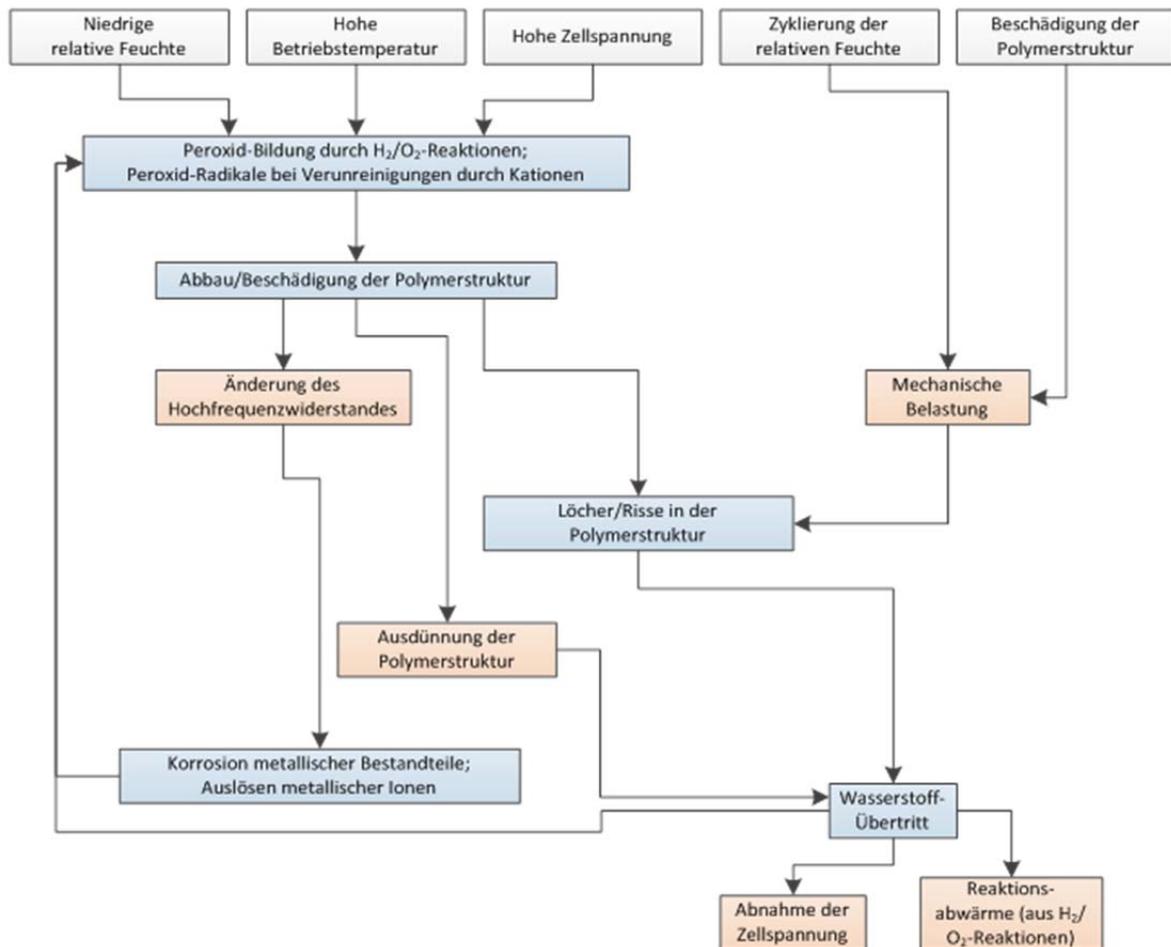


Abbildung 4: Degradationsmechanismen (blau) und beobachtbare Effekte (rot) in Abhängigkeit der Betriebsparameter bei Polymerelektrolyt-Membranen.

Auf eine eigene Darstellung der Degradationsmechanismen und beobachtbaren Effekte in Abhängigkeit der Betriebsparameter bei Bipolarplatten wird hier verzichtet, da die Ursachen für deren Degradationsverhalten immer auch zu einer Degradation von Polymerelektrolyt-Membran und/oder Elektroden/Katalysatoren führen (vgl. Abbildung 5, Abbildung 6 Abbildung 7 & Abbildung 8).

Für den Einsatz von Brennstoffzellensystemen in zukünftigen Generationen von Verkehrsflugzeugen werden aktuell zwei Szenarien diskutiert:

- Brennstoffzellen-Notfall-Versorgungssystem Plus (engl. *fuel cell emergency power system plus* – FCEPS+). Bei dieser Konfiguration ist das Brennstoffzellensystem im Normalbetrieb ruhend. In Notfällen übernimmt das System die elektrische und (über eine elektrische Pumpe) die hydraulische Energieversorgung. Zudem wird die sauerstoffabgereicherte Kathodenabluft der Brennstoffzelle für Brandbekämpfung/-unterdrückung eingesetzt. In diesem Szenario ersetzt ein FCEPS+-System die Staudruckturbine (engl. *ram air turbine* – RAT) und Teile des Brandbekämpfungssystems.

- Multifunktionales Brennstoffzellensystem (engl. *multifunctional fuel cell system* – MFFCS) Bei dieser Konfiguration ist das Brennstoffzellensystem im Normalbetrieb aktiv und übernimmt die Inertisierung der Treibstofftanks sowie Teile der elektrischen und (über Pumpen) auch der hydraulischen und pneumatischen Energieversorgung. In diesem Szenario ersetzt ein MFFCS die Hilfsturbine (engl. *auxiliary power unit* – APU) und das Stickstoff-Inertisierungssystem. Bei erhöhter Systemintegration können zusätzlich die Funktionen eines FCEPS+-Systems in das MFFCS integriert werden.

In Bezug auf die Integrationsszenarien ergeben sich verschiedene Schwerpunkte in den jeweiligen Bereichen des Degradationsprozesses: während für ein FCEPS+-System primär die Zuverlässigkeit und Teile der Stabilität im Vordergrund stehen, liegen bei der Betrachtung eines MFFCS die Stabilität und die Dauerhaltbarkeit im Fokus. Durch die aktuelle Fokussierung der Entwicklung im Verbundprojekt auf ein FCEPS+-System wird in Absprache mit dem Verbundführer der Degradationsprozess auch primär im Hinblick auf die Zuverlässigkeit des Brennstoffzellen-Stacks betrachtet.

Auf Basis dieser Zusammenhänge wurden in Abstimmung und durch Datenaustausch mit dem Verbundführer folgende Aspekte zu weiteren Voruntersuchungen identifiziert, welche für die Entwicklung eines FCEPS+-Systems notwendig sind, aber in der Literatur bisher unzureichend beschrieben werden:

1. Untersuchungen zum Degradationsprozess (insb. zur Zuverlässigkeit) eines PEM-Brennstoffzellen-Stacks beim Betrieb mit erhöhter O₂-konzentration bis hin zu 100 %.
2. Untersuchungen zum Degradationsprozess (insb. zur Zuverlässigkeit) eines PEM-Brennstoffzellen-Stacks beim Umschalten der kathodenseitigen Versorgung zwischen Umgebungsluft und reinem Sauerstoff.
3. Untersuchungen zum Degradationsprozess (insb. zur Zuverlässigkeit) beim Kaltstartverhalten eines PEM-BZ-Stacks bis zu einer Temperatur von -20°C.
4. Untersuchungen zum Degradationsprozess (insb. zur Zuverlässigkeit) während der Tieftemperaturlagerung eines PEM-BZ-Stacks bis zu Temperaturen von -55°C.

Unter Berücksichtigung dieser spezifischen Betriebsszenarien wurde in Absprache mit dem Verbundführer das allgemeine Degradationsverhalten eines PEM-Brennstoffzellen-Stacks mit besonderem Bezug auf die einzelnen Stack-Komponenten untersucht (vgl. Abbildung 5, Abbildung 6, Abbildung 7 & Abbildung 8).

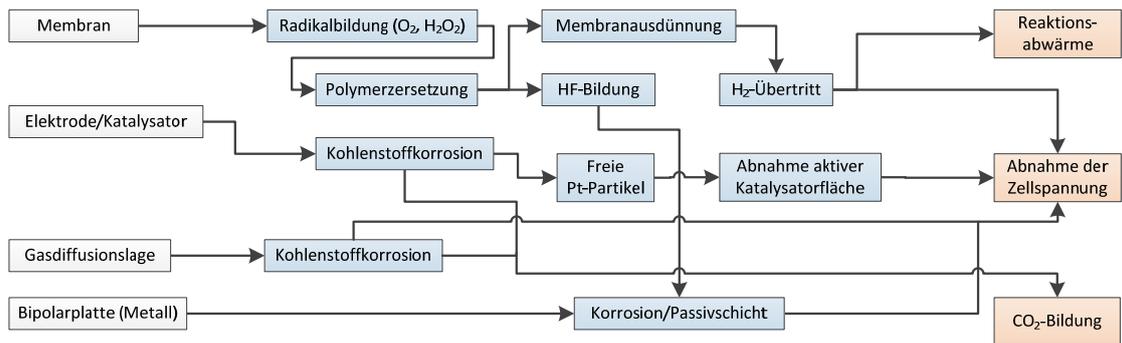


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Degradationsverhaltens eines PEM-Brennstoffzellen-Stacks beim kathodenseitigen Betrieb mit erhöhter Sauerstoffkonzentration.

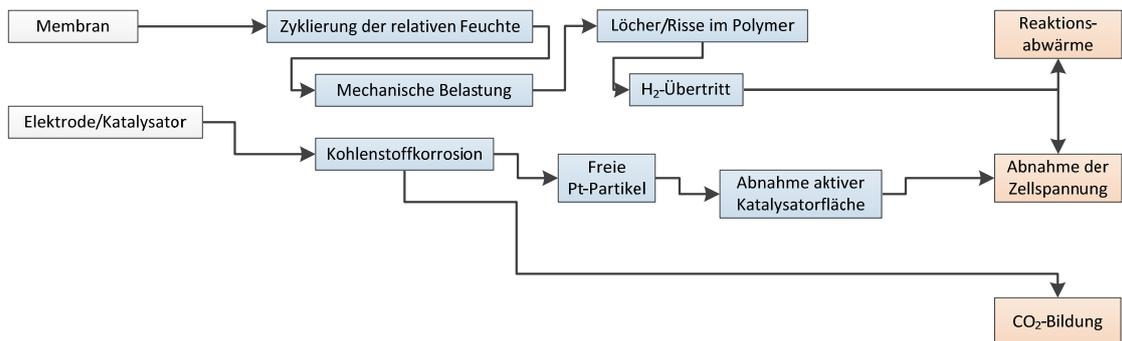


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Degradationsverhaltens eines PEM-Brennstoffzellen-Stacks bei der kathodenseitigen Umschaltung zwischen Luft- & Sauerstoffbetrieb.

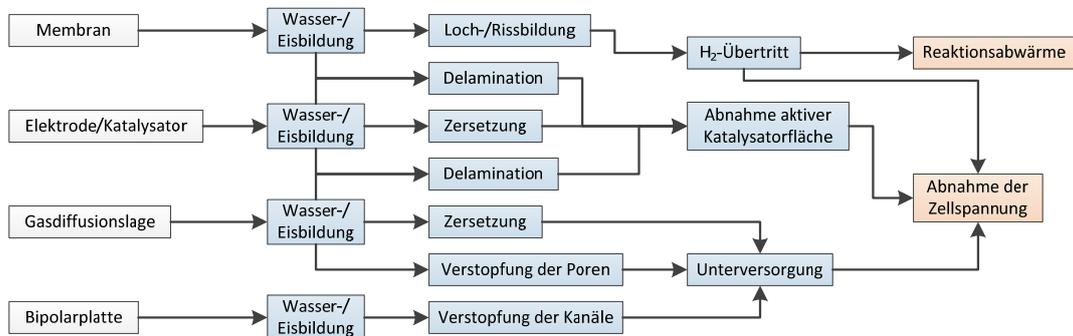


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Degradationsverhaltens während des Kaltstartverhaltens eines PEM-Brennstoffzellen-Stacks.

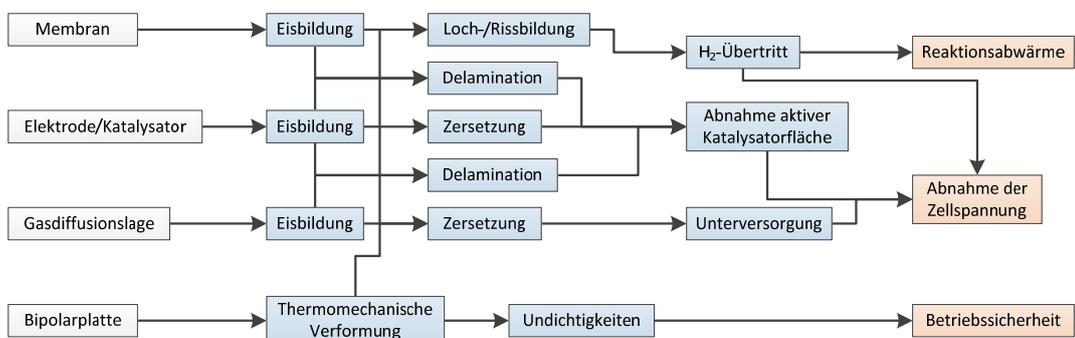


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Degradationsverhaltens während einer Tieftemperaturlagerung eines PEM-Brennstoffzellen-Stacks.

Mit diesen Ergebnissen konnten die Voruntersuchungen zu kritischen Betriebsparametern und zum Degradationsverhalten eines PEM-Brennstoffzellen-Stacks planmäßig abgeschlossen werden und die notwendigen Informationen zur Auslegung eines modularen Brennstoffzellenlaborteststandes und einer ersten Versuchsplanung liefern (vgl. MS DLR 02).

3.1.1 b) Auslegung, Aufbau und Inbetriebnahme eines modularen Brennstoffzellenlaborteststandes

Brennstoffzellenlaborteststand

Im Projektzeitraum wurde ein PEM-Brennstoffzellenteststand für die Untersuchungsschwerpunkte im BEZEL-Projekt geplant und aufgebaut. Die Besonderheiten des Teststandes sind die Möglichkeiten Kaltstartversuche durchzuführen und die Sauerstoffkonzentration auf der Kathode frei zu bestimmen.

Als Leistungsklasse wurde in Abstimmung mit dem Verbundführer ein Brennstoffzellensystem mit 4 kW Leistung verbaut. Es handelt sich um ein HyPM HD4-200 System (Abbildung 9), welches von der Firma Hydrogenics aus Canada geliefert wurde. Durch die speziell angepassten Membranelektrodeneinheiten (MEA) können die Anforderungen für den Einsatz als FCEPS+ erfüllt werden. Das System kann mit reinem Sauerstoff oder normaler Luft betrieben werden.

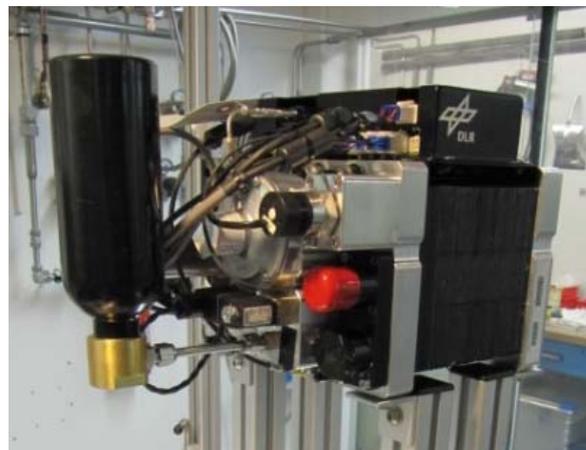


Abbildung 9: Hydrogenics HD4-System.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit und im Hinblick auf die Programmierung der Steuer- und Regelungssoftware wurde die Unterteilung der Verfahrenstechnik des Brennstoffzellenlaborteststandes wie folgt vorgenommen (Abbildung 10).

- **Anodensystem:** Ausgehend von einem zentralen Wasserstoffspeicher (Tank, Bündel) erstreckt sich das Anodensystem über die Zuleitung des Brennstoffzellenstacks. Die Rezirkulationspumpe und das Purgeventil des Brennstoffzellensystems (HyPM HD4) werden ebenso dem hier definierten Anodensystem zugeteilt. Mit der Kondensation und Analyse des Anodenabgases endet das Subsystem am Wasserstoffkamin der Laboreinrichtung.

- **Kathodensystem:** Beginnend mit dem zentralen Sauerstoff- und Stickstoffspeicher (Tank, Bündel) und einem Druckluftanschluss erstreckt sich das Subsystem weiter über den Teststand internen Massenflusscontroller (MFC). Des Weiteren wird von dem hier definierten Kathodensystem sowohl die Messbank unmittelbar vor dem Kathodeneingang und am Kathodenausgang des Brennstoffzellen Stacks als auch die Abgas-Kondensation und die Leitung über die Gasanalyse in den Kamin umfasst.
- Der **Stack-Kühlkreislauf** schließt die Huber-Kältemaschine und den Kühlmittelkreislauf des Brennstoffzellenstacks ein. Hierzu zählen ebenfalls die Peripherie des Kühlmittelkreises, die Messbänke und Ventile zur Abkopplung des Platten-Wärmeübertrager der Kältemaschine.
- Die **Abgas-Kondensation** erfolgt mittels einer separaten Kältemaschine. Hierzu zählen die Plattenwärmeübertrager des Anoden- und Kathodenabgases sowie die Temperierkreise auf der Anoden und Kathodenseite.
- Das **Teststand-Inertisierungssystem** umfasst die Anbindung des Stickstoffspeichers mit der Stickstoff-Inertisierungskartusche zur Spülung des Kathodenvolumens sowie der direkten Zuleitung in den Testraum des Brennstoffzellenlaborteststandes.

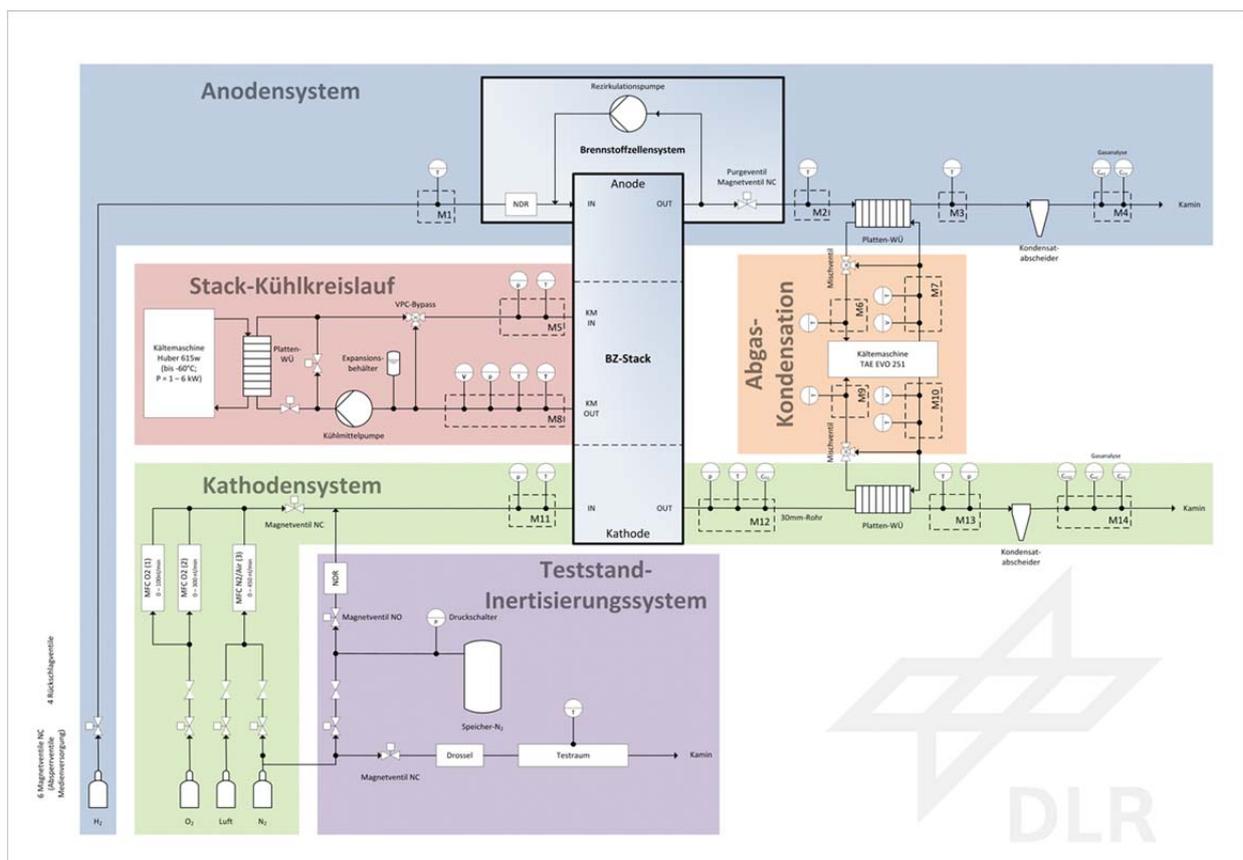


Abbildung 10: Verfahrensschema des Brennstoffzellenlaborteststandes.

Gesamtaufbau Brennstoffzellenlaborteststand

Der BeZel-Laborteststand (Abbildung 11) wurde im vorherigen Abschnitt beschrieben. Auf dem Airbus-Gelände Finkenwerder in der Halle-229 wurde der gesamte Versuchsaufbau inklusive der Installation und Integration von Nebenaggregaten und Peripherie aufgebaut. Hierzu zählen folgende Aggregate und Geräte:

- **Coolenergy Kühlaggregate (TAE251 und TAE051):** Um das Huber Temperiergerät betreiben zu können, wurde seitens des DLR's eine Wasserkühlung mittels des Kühlaggregats TAE 251 installiert. Des Weiteren wurde eigens am Brennstoffzellenlaborteststand eine Anoden- und Kathoden-Abgaskondensation konstruiert und integriert. Dies wurde mittels Plattenwärmeübertragern im Anoden- und Kathodenabgas sowie dem Kühlaggregat TAE051 realisiert.
- **Huber Temperiergerät (Unistat 615W):** Mittels dem Huber Temperiergerät wurde hier für das Brennstoffzellensystem HYPM™ HD-4 der Kühlmittelkreislauf aufgebaut. Das Temperiergerät erlaubt es der Hamburger Arbeitsgruppe eigenständig die Betriebstemperatur des Brennstoffzellenstacks zu überwachen und zu regeln. Somit wurde ein Kühlmittelkreislauf seitens des DLR konzipiert und aufgebaut, der fähig ist, den hier verwendeten Brennstoffzellenstack auf -20°C herab zu kühlen. Dies ist für die geplanten Untersuchungen der Tieftemperaturtests des HYPM™ HD-4 notwendig, da hier das Startverhalten eines Brennstoffzellenstacks bei unterschiedlichen Temperaturen bis -20°C getestet werden soll. Des Weiteren wurde das Temperiergerät in das Labornetz via Ethernet und TCP/IP integriert wofür das DLR eine Kommunikation mit der Steuereinheit erstellt hat, um über die Benutzeroberfläche des Steuerstandes den Kühlmittelkreislauf zu steuern.
- **H&H elektronische Last (ZS21060):** Für den Betrieb eines Brennstoffzellenstacks wird ein elektrischer Verbraucher benötigt. Im Rahmen von BeZel wird die elektronische Last ZS21060 von Höcherl & Hackl verwendet. Diese wurde wiederum eigens in die Steuereinheit des Brennstoffzellenlaborteststandes integriert, womit eine Ansteuerung der elektrischen Senke über den Steuerstand möglich ist. Zunächst wurde diese Integration über eine digitale Schnittstelle realisiert. Jedoch aufgrund eines möglichen Hardwarefehlers der H&H Last musste die Kommunikation / Ansteuerung auf eine weitere analoge Schnittstelle umgerüstet werden.
- **ABB Gasanalyse (A02040):** Zur Ermittlung der Zusammensetzung aus Wasserstoff und Sauerstoff der Anoden- und Kathodenabgase des Brennstoffzellenstacks wird die Gasanalyse A02040 von ABB und M&C Tech Group seitens des DLR verwendet. Hierfür werden aus dem Laborteststand definiert Anteile des Abgasvolumenstroms an die Gasanalyse weitergeleitet. Das Analysegerät ist zudem mit der Auswerteeinheit des Teststandes über analoge Stromsignale verbunden, womit eine permanente Überwachung der Wasserstoff- und Sauerstoffanteile im Laborteststandabgas sichergestellt ist.

- **Zahner-Elektrik Elektrochemische Impedanzspektroskopie (IM6 + EL1000):** Die Elektrochemische Impedanzspektroskopie soll im Rahmen dieses Projekts vom DLR dazu genutzt werden, eine umfangreiche Analyse und Quantifizierung der reversiblen und irreversiblen Degradationseffekte anzufertigen. Besonders soll hier der Fokus auf den Effekten liegen, die bei den hier identifizierten kritischen Betriebsbedingungen auftreten können. Dazu wurde eigens eine Messvorrichtung angefertigt, die es ermöglicht 17 Messsignale zu erfassen. Diese Signale repräsentieren jeweils das Spannungsverhalten einer Zelle des Brennstoffzellenstacks. Aufgrund der Limitierung der Messsignale wurden diese gleichmäßig über die 40 Stack-Zellen verteilt.



Abbildung 11: Brennstoffzellenlaborteststand mit Huber Temperiergerät (Unistat 615W).

Hard- und Software des Brennstoffzellenlaborteststand-Steuerungssystems

Im Teilarbeitsschritt zur Programmierung und Implementierung der Steuerungs- und Regelungssoftware des Brennstoffzellenlaborteststandes wurde innerhalb der Konzeptionierung des Teststandes entschieden, dass LabVIEW als Entwicklungssoftware sowie ein PAC-System von National Instruments (Programmable Automation Controller) als Embedded-System verwendet werden soll.

Steuerungshardware des Brennstoffzellenlaborteststands

Das PAC-System zur Teststandsteuerung beruht hier auf einem Echtzeitcontroller, der eine zuverlässige Durchführung der Anwendungsspezifischen Funktionen und Prozesse ermöglicht. Folgende Funktionen sollen mit diesem Controller umgesetzt werden:

- Lesen / Schreiben der analogen und digitalen Ein- / Ausgänge des Controllers.

- Übergreifende Speichertabelle der Ein- und Ausgänge.
- Übergreifende Variablen-Bibliothek.
- Datenprotokollierung von Messdaten, Betriebsparametern, Befehlen, Fehlern und Alarmen.
- Echtzeitfähige Datenerfassung und –Analyse.
- Ausführen von Steuer- und Regelalgorithmus.
- Datenkommunikation zwischen den Steuerungssystem-Teilnehmern (Host PC, Nebenaggregate).

Die im Rahmen dieses Projektes gewählte Konfiguration für das Brennstoffzellenlaborteststand-Steuerungssystem bezieht den Bediener zur zentralen Steuerung des Teststandes ein. Aus diesem Grund ist es innerhalb der Programmierung der Steuerungs- und Regelungssoftware des Teststandes nötig, ein Human-Machine Interface (HMI) in das Steuerungssystem zu integrieren.

Folgende Funktion mussten mittels des HMI umgesetzt werden:

- Visualisierung des Health Monitoring aller Teststandkomponenten und Subsysteme.
- Anzeige von Ereignissen, Zuständen, Fehlern und Alarmen.
- Darstellung der Messergebnisse bzw. der relevanten und zu untersuchenden Betriebsparameter.
- Erstellen von Ereignis- und Befehlsprotokollen.
- Eingabe von Parametern und Steuerungsbefehlen.

Abbildung 12 stellt die Konfiguration des Steuer- und Regelungssystem des Brennstoffzellenlaborteststandes dar, in der das Compact RIO die Funktion des PAC (Programmable Automation Controller) einnimmt. Eine Ethernet-Verbindung ermöglicht die bidirektionale Kommunikation zwischen dem PAC und dem Host PC, womit zum einen die Entwicklung der Teststand-Steuerungssoftware und zum anderen die zentrale Steuerung über eine HMI (Human-Machine Interface) am Host PC umgesetzt wurde.

Zur Erstellung der Steuerungs- und Regelungs-Software werden die zu programmierenden Funktionen in Komponenten zusammengefasst, die das gesamte Steuerungssystem beschreiben (vgl. Abbildung 12):

- Verwaltung: Initialisierung / Shutdown der Steuerungssoftware des Controllers sowie der HMI des Host PC.
- Speicher Tabelle: Speichern von aktuellen Werten der Inputs und Outputs des Controllers sowie der Datenprotokollierung auf dem Host PC.
- Kommunikation: Erstellen der Verbindungen zwischen den Teststands Komponenten sowie zwischen dem Host PC und des Controllers.

- Benutzeroberfläche: Schnittstelle zwischen Bediener und Maschine, die die Überwachung der Betriebsparameter, die Interaktion mittels Befehlen, das Einstellen von Versuchsparametern ermöglicht.
- Regel-/Messaufgaben: Ausführung von Logik-Algorithmen der Regelungs-/Steuerungstechnik, der Messsignalumwandlung.
- Alarm / Fault Engine: Monitoring von sicherheitskritischen Betriebszuständen.

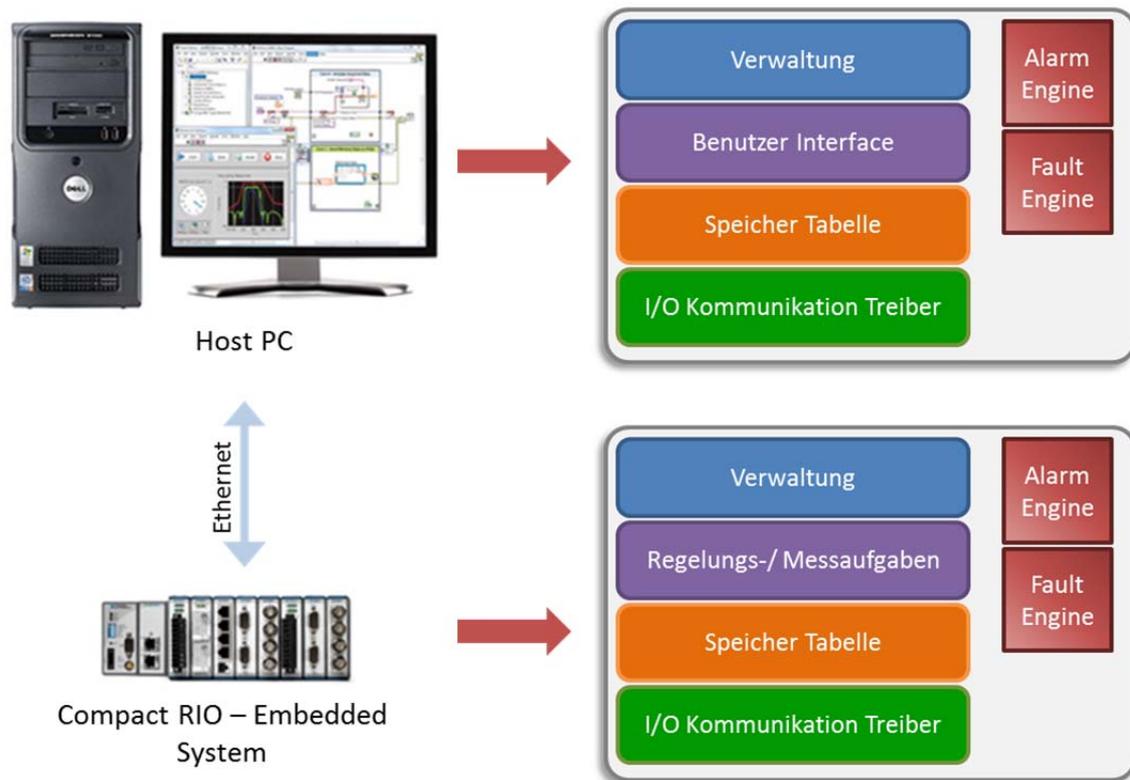


Abbildung 12: Systemkonfiguration der Teststandsteuerung (In Anlehnung an National Instruments).

Im Zusammenhang der Planung des Brennstoffzellenlaborteststandes sowie der Ausarbeitung der angestrebten Versuche wurde folgende Hardwarearchitektur des PAC gewählt.

Der hier verwendete und in Abbildung 13 und Abbildung 14 dargestellte Compact RIO 9035 Controller basiert auf einem Intel-Atom Dual-Core Prozessor als Echtzeitcontroller, einem rekonfigurierbaren Xilinx Kintex-7 FPGA (Field-Programmable Gate Array) und über acht Steckplätze (Slots) für die entsprechenden Input und Output Module von Nationalinstrument. Diese Module sind in verschiedenen Ausführungen ihrer Funktion erhältlich und dienen zur direkten Anbindung der hier zum Einsatz kommenden Sensoren und Aktoren in das Steuer- und Regelungssystem des Teststandes.



Abbildung 13: NI cRIO 9035 Controller.



Abbildung 14: NI cRIO 9035 Slots 1 – 8.

Inbetriebnahme des Brennstoffzellenlaborteststandes

Mit den funktionsfähigen Subsystemen (Anodensystem, Stack-Kühlkreislauf, Kathodensystem und Teststand-Inertisierungssystem) konnte das HYPM™ HD-4 Brennstoffzellensystem in den sogenannten "Run-Mode" versetzt und somit in Betrieb genommen werden. Im Zuge der Inbetriebnahme des HYPM™ HD-4 Brennstoffzellensystems sind weitere Verbesserungen und Anpassungen am Brennstoffzellen-Laborteststand sowie dessen Steuerungssoftware durchgeführt worden.

Inbetriebnahme der Sicherheitseinrichtungen

Mit der Inbetriebnahme des Teststandes sowie des Brennstoffzellenstacks wurde ebenfalls die Zuverlässigkeit der Sicherheitseinrichtungen überprüft. Hierzu zählen:

- Not-Aus-Abschaltung (Schalter).
- Extox Gaswarnzentrale (O₂, H₂ und CO₂-Kathodenabgas).
- Watchdog der Steuereinheit.
- Lastschütz.
- Freigabe der Gase (O₂, H₂, N₂, Druckluft).
- Stickstoff-Inertisierung.
- Akustisches und visuelles Signal (Horn und Signal-Ampel).
- Eigenständiges Sicherheitskonzept des HYPM™ HD-4 Brennstoffzellensystems.

3.1.1 c) Erarbeitung der Untersuchungsstrategien (Versuchsplan)

Untersuchungskategorie 1 Luft- und Sauerstoff-Betrieb

Die Versuchsplanung für die priorisierten Untersuchungen hinsichtlich der Performance des HyPM HD-4 Systems für reinen Luft- und Sauerstoff-Betrieb erfolgte in Abstimmung mit dem Verbundführer der Airbus Operation GmbH.

Untersuchungskategorie 2 Umschaltung

Die Versuchsplanung zur Umschaltung zwischen der reinen Luft- und Sauerstoffversorgung erfolgte in Abstimmung mit dem Verbundführer der Airbus Operation GmbH. Darin wird die Charakterisierung der Kathodenmedienzuführung mit einer umschaltbaren

Medienversorgung zwischen Luft und Sauerstoff (vice versa) unter konstanter elektrischer Leistungsentnahme sowie eine Optimierung des Umschaltprozesses betrachtet.

Untersuchungskategorie 3 Kaltstart

Es gibt mehrere Faktoren, die einen Kaltstart von PEM-Brennstoffzellen beeinflussen, z.B. Spülprozedur, Umgebungstemperatur (bei der Lagerung sowie beim Start), Startspannung, Volumenstrom des Kühlmittels, etc. Aufgrund der begrenzten Projektlaufzeit können nicht alle Parameter(-kombinationen) untersucht werden, welche den Kaltstart einer PEM-Brennstoffzelle beeinflussen. Daher werden die für die Erreichung der Projektziele wichtigsten Parameter ausgewählt; diese sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Untersuchte Parameter beim Kaltstart einer PEM-Brennstoffzelle.

Parameter	Werte				
Einfrieren Vorbereitung Spülprozedur	Nein	Ja			
Spülprozedur-Dauer	3 min	5 min	10 min		
Kaltstart Temperatur	20°C	2°C	-5°C	-10°C	-20°C
Startspannung	0,6375V	0.55V	0.5V	0,375V	
Bypass	Nein	Ja			
Kühlmittel Durchfluss	Q1	Q2	Q3		

- Für den untersuchten Brennstoffzellenstack von Typ HyPM™ HD-4 definiert der Hersteller Hydrogenics eine einige Spülprozedur nach dem Abschalten zur Vorbereitung auf eine Tieftemperaturlagerung bis zu -40°C. Diese Prozedur nimmt ca. 3 Minuten Zeit in Anspruch. Initial wird dieser Parameter (Spülprozedur-Dauer) übernommen und im Projektverlauf weiter optimiert.
- Der erste Versuch wird als Referenz bei Umgebungstemperatur (ca. 20°C) durchgeführt. Danach wird das Verhalten des Brennstoffzellenstacks bei einer positiven Temperatur nahe Null getestet, ca. 2°C. Anschließend werden die eingangs erwähnten Starttemperaturen unter 0°C untersucht (d.s. -5°C, -10C, -20°C).
- Das optimale Zellpotential bei einem Kaltstart hängt von der Starttemperatur ab und wird für jede zu testende Temperatur experimentell untersucht. Dabei wird bei ca. 0,6375 V Zellspannung gestartet und versucht, diesen Wert schrittweise auf 0,375 V zu verringern.
- Um die Erhöhung der Betriebstemperatur des Brennstoffzellenstacks während des Kaltstarts zu beschleunigen, wurde ein zusätzlicher Kühlkreislauf am Teststand integriert. Mit Hilfe eines Ventils wird der Kühlmittelfluss direkt vom Ausgang des Stacks wieder zum Eingang des Stack fließen. So wird die erzeugte Wärme optimal genutzt, um den Stack zu heizen.

Untersuchungskategorie 4 Tieftemperaturlagerung

Aufgrund der Nutzung des EIS und der dadurch bedingten erhöhten Mess- und Auswertungsaufwand werden die gesonderten Tieftemperaturlagerungen bis -55°C (AP 3.1.1. c Untersuchungskategorie 4 und AP 3.1.2. a-b Untersuchungskategorie 4) nicht stattfinden können. Deshalb wurde am 30. Mai 2016 eine Umwidmung der Arbeitsinhalte beim Projektträger Jülich beantragt und bewilligt.

AP 3.1.2: Experimentelle Arbeiten zur Untersuchung potenziell kritischer Zustände und wissenschaftliche Auswertung

Dieses Arbeitspaket unterteilt sich in folgende Untersuchungskategorien:

1. Betrieb mit Luft bei reduzierter Stöchiometrie sowie Betrieb bei erhöhter Sauerstoffkonzentration
 - Charakterisierung des Betriebsverhaltens bei statischer Belastung
 - Charakterisierung des dynamischen Verhaltens während des Betriebs
2. Umschaltung zwischen Luft-/Sauerstoffbetrieb
3. Verhalten bei schnellen passiven Kaltstarts und dynamische Effekte

Die einzelnen Untersuchungskategorien werden dabei wie folgt unterteilt:

- a) Durchführung der exp. Arbeiten zur Untersuchung potenziell krit. Zustände
- b) Wissenschaftliche Auswertung der experimentellen Untersuchungen

Im Vorfeld wird jedoch kurz auf die einheitliche Vorbereitung der Versuche eingegangen.

Versuchsvorbereitung

Vor Beginn der einzelnen Versuche, wurde eine einheitliche Vorkonditionierung im Luftbetrieb durchgeführt, um eine bessere Reproduzierbarkeit der Messungen zu gewährleisten. Somit wird der Einfluss von längeren Standzeiten sowie vorherigen Messungen auf den Zustand der Zellen, insbesondere deren Membranen minimiert. Abbildung 15 zeigt den Verlauf des gemessenen Stackstroms während der zuvor definierten Vorkonditionierung.

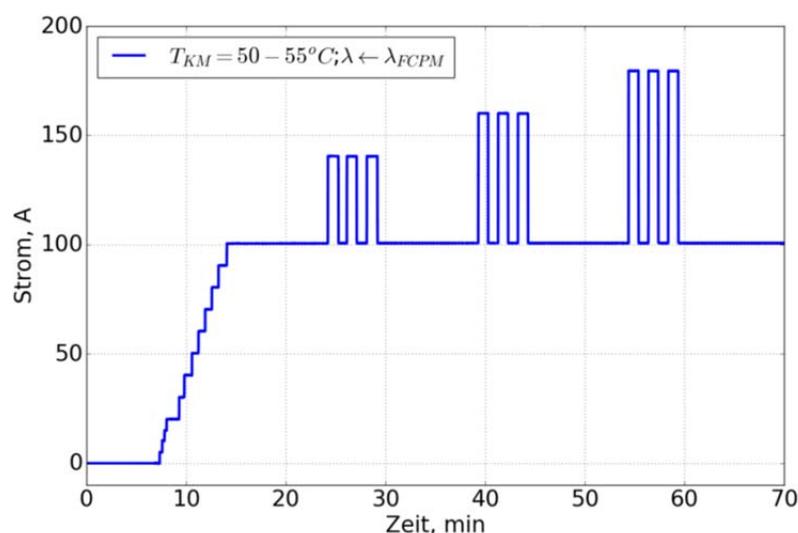


Abbildung 15: Stromstärke in Abhängigkeit von der Zeit während der Vorkonditionierung (T_{KW} = Temperatur am Kühlmittelausgang der BZ; FCPM = Fuel Cell Power Module).

Die Stromstärke wurde dazu zunächst schrittweise auf 100 A gesteigert. Dies entspricht 50 % der Nennlast des Stacks. Nach zehn Minuten wurde der Stack gemäß Abbildung 15 mit Stromrampen auf 140 A be- und entlastet. Dieser Vorgang wurde jeweils mit 160 A und 180 A wiederholt.

AP 3.1.2 Untersuchungskategorie 1:

Betrieb mit Luft bei reduzierter Stöchiometrie sowie Betrieb bei erhöhter Sauerstoffkonzentration

Charakterisierung des Betriebsverhaltens bei statischer Belastung im Luft- und Sauerstoffbetrieb

In diesem ersten Untersuchungsschwerpunkt soll zunächst das Betriebsverhalten der Systeme im Luftbetrieb bei statischer Belastung charakterisiert werden. Im Detail sollen die Zusammenhänge zwischen der Stöchiometrie, Kathodenluftversorgung und der Stacktemperatur bei Umgebungsdruck am Ausgang der Kathode experimentell untersucht werden, um Aussagen über die Performance und Betriebsstabilität des Systems treffen zu können.

a) Experimentelle Arbeiten zur Untersuchung potenziell kritischer Zustände

Für die kathodenseitige Luftversorgung der Brennstoffzelle wird dem Stack ein Gasgemisch aus Stickstoff (79,1 Vol.-%) und Sauerstoff (20,9 Vol.-%) zugeführt. Im Sauerstoffbetrieb wird die Zufuhr des Stickstoffs entsprechend abgestellt. Die Reinheit der Kathodengase sowie des anodenseitig zugeführten Wasserstoffs betragen 5.0. Für die Versorgung der Kathode wird keine Umgebungsluft verwendet, da trockene Gase eine genauere Aussage über den Wasserhaushalt der Zellen zulassen/ermöglichen. Für den Betrieb der Brennstoffzelle wurde der kathodenseitige Volumenstrom über Formel 1 in Abhängigkeit von der Stöchiometrie sowie der Stromstärke vorgegeben.

$$\dot{V}_{Kath.} = \frac{\lambda \cdot R_m \cdot T_0}{p_0 \cdot x_{O_2}} \cdot \frac{I \cdot Z}{4 \cdot F} \quad \text{Formel 1}$$

Mit:

λ : Stöchiometrie [–]

R_m : Universelle Gaskonstante = 8,3145 J · mol⁻¹ · K⁻¹

T_0 : Standardtemperatur = 273,15 [K]

I : Stromstärke [A]

Z : Zellenanzahl = 40 [–]

p_0 : Standarddruck = 101325 [Pa]

x_{O_2} : Stoffmengenanteil an Sauerstoff am Kathodeneingang [–]

F : Faradaykonstante = 96485 [C · mol⁻¹]

Die Versuche mit kathodenseitiger Luftversorgung dienen weiterhin als Referenzpunkt für die Untersuchungen im Sauerstoffbetrieb. Ausgehend von dem relativ weit entwickelten Verständnis von Brennstoffzellen im Luftbetrieb können dadurch wichtige Kenntnisse über das Brennstoffzellensystem und die internen Prozesse durch die geplanten Versuche im Sauerstoffbetrieb gewonnen werden.

Die Prozedur der Messungen in diesem Arbeitspaket ist in Abbildung 16 exemplarisch dargestellt. Sie besteht aus vier Teilen: Initialisierung, Vorkonditionierung, Betriebszustand (eigentlicher Versuch) und Finalisierung (Herunterfahren des Systems).

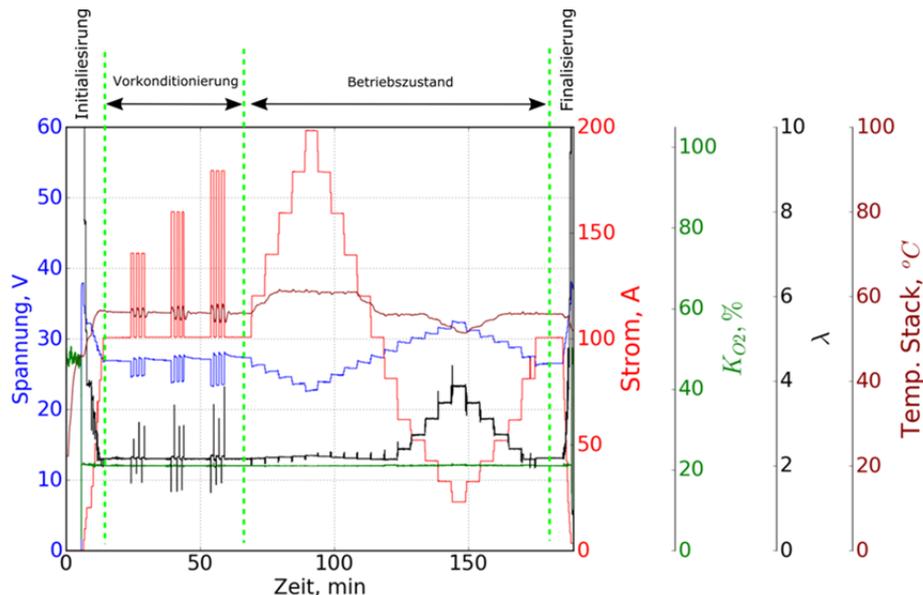


Abbildung 16: Exemplarische Darstellung der Versuchsdurchführung zur Systemcharakterisierung bei statischer Belastung (Aufnahme einer UI-Kennlinie; hier nach Werksvorgaben des Systemherstellers).

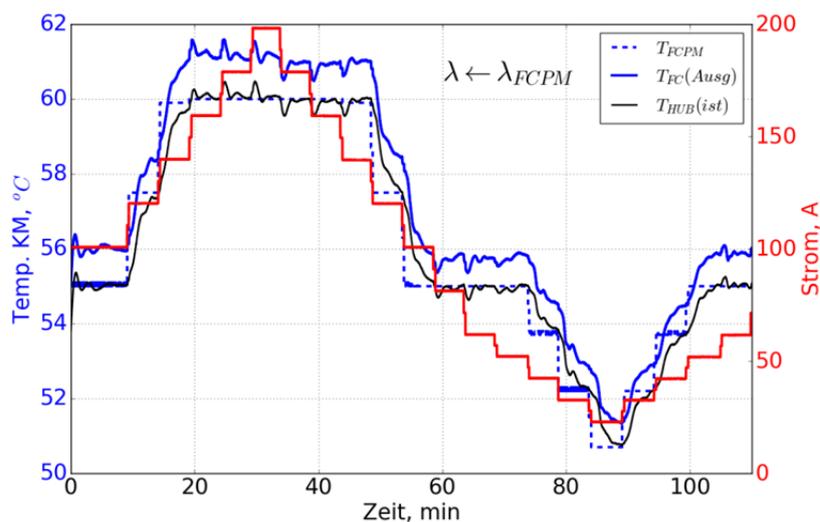


Abbildung 17: Temperaturregelung des BZ-Systems über das Thermostat („Unistat 615w“ Fa. Huber) T_{FCPM} = Soll-Temperatur des FCPM (Fuel Cell Power Module), $T_{HUB(ist)}$ = Kühlmitteltemperatur hinter der Brennstoffzelle, $T_{FC(Ausg)}$ = systemintern gemessene Kühlmitteltemperatur.

Abbildung 17 zeigt den Verlauf der vorgegebenen und gemessenen Betriebstemperaturen der Brennstoffzelle. Darin steht T_{FCPM} für die vorgegebene Temperatur des Systems nach Werksangaben, auf die mit dem Thermostat „Unistat 615w“ (Fa. Huber) geregelt wird. Diese Temperatur ($T_{HUB(ist)}$) wird aus konstruktionstechnischen Gründen ca. 30 cm hinter dem Kühlmittelausgang des Stacks gemessen. Daher besteht ein Offset zu der intern gemessenen Kühlmitteltemperatur der Brennstoffzelle ($T_{FC(Ausg)}$) von bis zu 2 Kelvin. Da sich das Set-up im Laufe des Projektes nicht verändert und sich die Auswertung auf $T_{FC(Ausg)}$ bezieht, ist die Reproduzierbarkeit und Vergleichbarkeit der Messungen dennoch gegeben.

Wie erwähnt unterteilen sich die experimentellen Untersuchungen zu potenziell kritischen Zuständen im statischen Luft- und Sauerstoffbetrieb in zwei Teile. In der ersten Versuchsreihe wurde der Einfluss der Stöchiometrie auf die Performance und Stabilität des Systems untersucht, indem UI-Kennlinien bei verschiedenen Stöchiometrien aufgenommen wurden. Die Stromstärke wurde dabei jeweils für 10 Minuten konstant gehalten und die gemessenen Werte über die letzten 2 Minuten vor Verlassen des Betriebspunktes gemittelt, um den Einfluss des vorherigen Betriebspunktes auf die jeweiligen Messwerte zu minimieren.

In der zweiten Versuchsreihe wurde hingegen die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle bei statischen Lastpunkten variiert. Nach der Vorkonditionierung wurde die Temperatur zunächst auf 10 K unterhalb der Werksvorgabe gesenkt und danach schrittweise um 2 K bis auf 10 K oberhalb der Werksvorgabe gesteigert. Die gewählten Temperaturbereiche wurden dabei auf 40°C...70°C begrenzt. Nach dem Erreichen der vorgegebenen Temperatur ($\pm 0,1$ K) wurde jeder Betriebspunkt über eine Zeit von 15 Minuten gehalten und die auskondensierten Wassermengen aufgenommen. Die Abbruchbedingung der Messungen war in diesem Fall das Unterschreiten der minimalen Zellspannung von 300 mV. Tabelle 3 gibt einen Überblick über die verwendeten Betriebsparameter der Versuchsreihen zur Charakterisierung des Betriebsverhaltens bei statischer Belastung.

Tabelle 3: Betriebsparameter der Versuchsreihen zur Untersuchung potenziell kritischer Zustände im statischen Luft- und Sauerstoffbetrieb des Brennstoffzellensystems (HD4).

Variation der Stöchiometrie		
Kathodengas	Luft	Sauerstoff
Stöchiometrie (λ)	λ_{FCPM} ; 2,5; 2,1; 1,7; 1,4	10; 6,7; 5; 4; 3; λ_{min}
Prozedur	UI – Kennlinie	UI – Kennlinie; $\lambda_{Reduzierung}$
Betriebstemperatur (T_{KM})	T_{FCPM}	T_{FCPM}
Variation der Betriebstemperatur		
Kathodengas	Luft	Sauerstoff
Stöchiometrie (λ)	λ_{min} (für stab. Betrieb)	λ_{oot}
Last in % von I_{Nenn} (200A)	15 %; 60 %; 100 %	15 %; 60 %; 100 %
Betriebstemperatur (T_{KM})	$T_{FCPM} - 10$ K...+10 K; $\Delta T = 2$ K $T_{min} = 40^\circ\text{C}$; $T_{max} = 70^\circ\text{C}$	$T_{FCPM} - 10$ K...+10 K; $\Delta T = 2$ K $T_{min} = 40^\circ\text{C}$; $T_{max} = 70^\circ\text{C}$

b) Wissenschaftliche Auswertung der experimentellen Untersuchungen

Variation der Stöchiometrie

Um herauszufinden, wie sich die Variation der kathodenseitigen Stöchiometrie auf die Performance und Stabilität der Brennstoffzelle auswirkt, wurden Polarisationskurven bei schrittweise abgesenkter Stöchiometrie durchgeführt. Bei allen Messungen wurden die Werktemperatureinstellungen beibehalten. Abbildung 18 zeigt das Ergebnis der Versuche im Luft-Betrieb der Brennstoffzelle. Dabei ist anzumerken, dass die in der Abbildung eingetragenen Werte für die jeweilige Stöchiometrie nach Umstellen von Formel 1 über den gemessenen Kathodenvolumenstrom berechnet wurden. In der Abbildung ist zu erkennen, dass das Absenken der Stöchiometrie einen Abfall der Stackspannung zur Folge hat. Dies hängt mit der Abnahme des Sauerstoffpartialdruckes in der Kathodenluft zusammen. Ab einer Stöchiometrie von 2,1 weichen die Kennlinien im unteren Lastbereich von ihrem charakteristischen Verlauf ab. Das deutet auf Massentransportverluste bzw. auf eine Unterversorgung der Zellen mit Sauerstoff hin, was auf einen zu geringen und inhomogenen Volumenstrom zurückzuführen ist. Die beiden Messungen bei einer Stöchiometrie von 1,7 zeigen trotz identischer Vorkonditionierung und Betriebsparameter eine Abweichung der Stackspannung von bis zu einem Volt. Dies ist ein weiteres Indiz für die inhomogene Kathodenluftversorgung, bei der es zu stochastischen Abweichungen kommen kann. Bei einer Stöchiometrie von 1,4 sind die Massentransportverluste über den gesamten Lastbereich zu erkennen. Die Ausgangssauerstoffkonzentration der Brennstoffzelle beträgt dabei lediglich 7...8 Vol.-%, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Sauerstoffverarmung besonders am Gasauslass der Zellen zu den gemessenen Leistungsverlusten geführt hat.

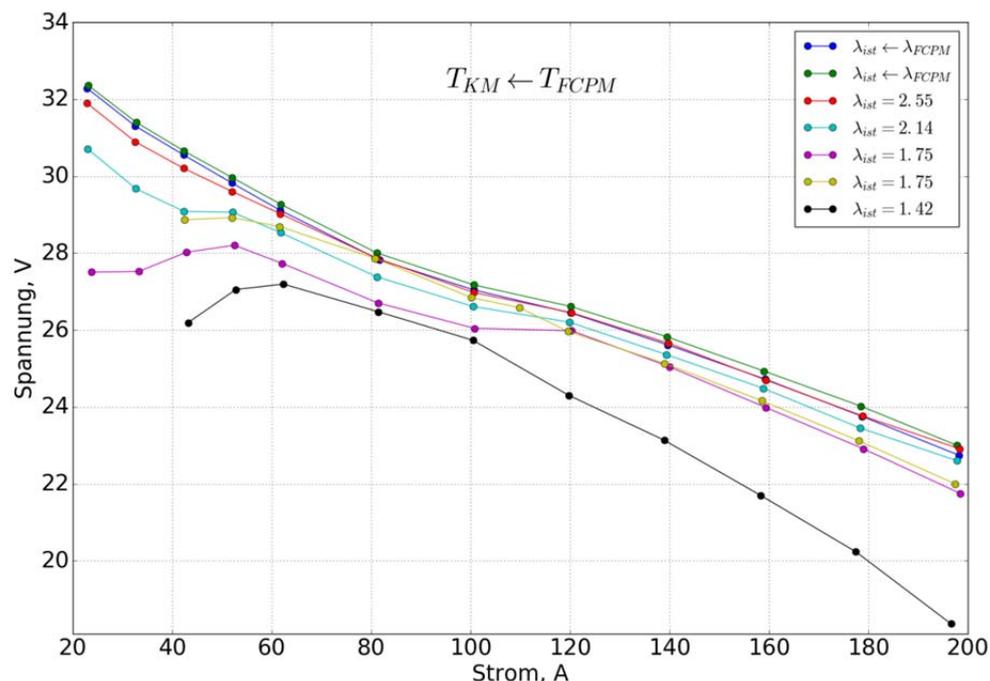


Abbildung 18: Polarisationskurven des HD4-Systems im Luftbetrieb mit abgesenkter Stöchiometrie.

Vergleichbare Schlussfolgerungen lassen sich anhand von Abbildung 19 treffen. In der Abbildung sind die Spannungsdifferenzen der maximalen und minimalen Zellspannung über der gemessenen Stromstärke (oben) sowie über dem kathodenseitigen Volumenstrom (unten) aufgetragen. Diese Spannungsdifferenz ist ein Indikator für die homogene Gas- und Feuchteverteilung im Stack. Analog zu Abbildung 19 ist zu erkennen, dass besonders im unteren Last- und Volumenstrom-bereich starke Spannungsdifferenzen auftreten, die mit Abnahme der Stöchiometrie weiter zunehmen. Der stabile Betrieb durch die Absenkung des Volumenstroms wird somit gefährdet bzw. nicht mehr ermöglicht. Bei der Messung mit einer Stöchiometrie von 1,4 gilt dies für den gesamten Betriebsbereich.

Dass die Spannungsdifferenz bei allen Messungen mit steigender Belastung zunimmt, liegt an der steigenden Stromdichte im Stack. Die ohmschen Verluste der Brennstoffzelle wachsen proportional zu der Stromstärke an, sodass sich Unterschiede im Degradationsgrad der einzelnen Zellen sowie der Membranwiderstände stärker abzeichnen.

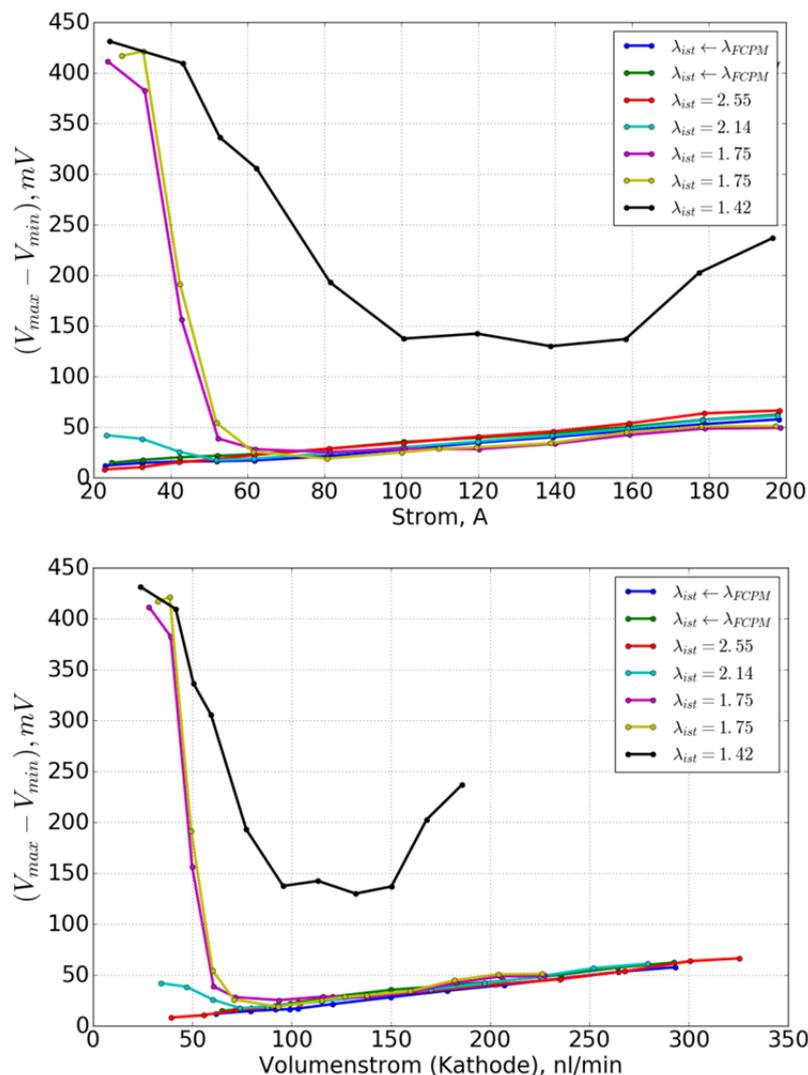


Abbildung 19: Differenz der maximalen und minimalen Zellspannungen des Stacks in Abhängigkeit vom Stackstrom (oben) und dem kathodenseitigem Volumenstrom (unten) bei den Messungen im Luft-Betrieb.

Dieses Verhalten ist zudem in Abbildung 21 zu beobachten, hier sind die minimalen Zellspannungen sowie das jeweils dazugehörige Zellnummernpaar über der Stromstärke aufgeführt. Links für den Betrieb nach Werksvorgaben und rechts für den Betrieb mit einer Stöchiometrie von 1,7. Die Zellspannung wird jeweils über zwei der vierzig Zellen gemessen und gemittelt, sodass insgesamt 20 Messwerte vorliegen. Zelle 1 befindet sich hierbei auf der Seite des Stacks, an der die Reaktionsmedien zu- bzw. abgeführt werden. Beim Betrieb des BZ-Systems nach Werksvorgaben ist zu erkennen, dass die minimale Zellspannung mit zunehmender Stromstärke aufgrund der ohmschen Verluste linear abnimmt. Weiterhin wurde die minimale Zellspannung während der gesamten Messung an den vorderen beiden Zellen des Stacks gemessen. Dies kann mehrere Ursachen haben, so haben die Zellen in der Nähe der Endplatten des Stacks meist eine geringere Temperatur als in der Mitte, sodass die Membranen aufgrund ihrer geringeren Temperatur eine geringere Ionenleitfähigkeit aufweisen. Zudem lag die Temperatur der Eingangsgase bei den Versuchen unterhalb der Betriebstemperatur der Brennstoffzelle, sodass diese besonders im vorderen Bereich des Stacks eine kühlende Wirkung hatten. Einen weiteren Einfluss hat die anodenseitige Rezirkulationspumpe, die neben dem Wasserstoff auch Wasser rezirkuliert, welches durch Rückdiffusion auf die Anodenseite gelangt. Sobald ein Teil des Anodenwassers kondensiert und der Brennstoffzelle wieder zugeführt wird, kommt es vornehmlich am vorderen Teil des Stacks zur Flutung der Zellen und dementsprechend zur Abnahme der Zellspannung.

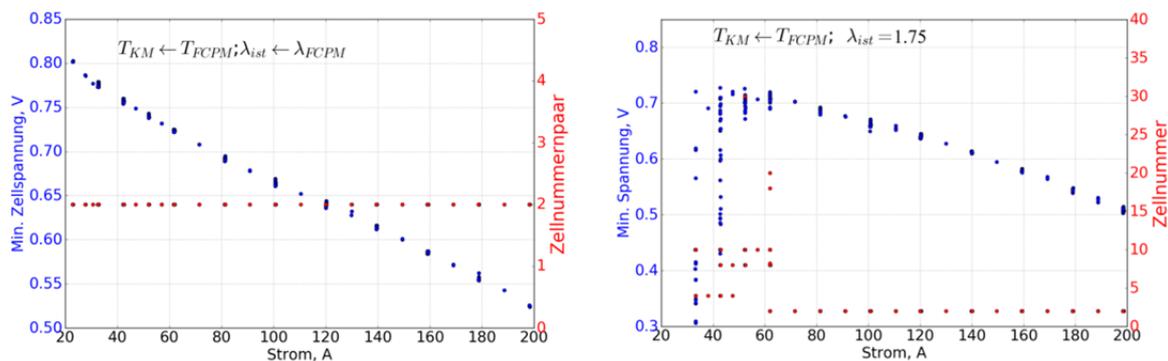


Abbildung 20: Minimale Zellspannung und dazugehöriges Zellnummern(paar) über der Stromstärke. (links: Betrieb mit Werksvorgaben; rechts: Betrieb mit $\lambda = 1,3$).

Beim Betrieb mit abgesenkter Stöchiometrie (Abbildung 20 rechts) sieht man zum einen, dass die minimale Zellspannung aufgrund der reduzierten Sauerstoffzufuhr gegenüber dem Betrieb mit Werksvorgaben über den gesamten Lastbereich geringer ist. Analog zu Abbildung 18 ist zu erkennen, dass die minimale Zellspannung im unteren Lastbereich instabil wird und z.T. stark einbricht. Zudem variiert die Position, an die minimale Zellspannung gemessen wurde. Das lässt darauf schließen, dass sich eine inhomogene Gasverteilung in dem Stack aufgrund des geringen Volumenstroms an der Kathode eingestellt hat. Das gebildete Produktwasser wird in diesem Fall ungleichmäßig von den Reaktionszonen der Zellen entfernt, sodass es zu partiellen Flutungen im Stack kommen kann.

Zusammenfassend lässt sich der stabile Betriebsbereich des Brennstoffzellensystems für den Luftbetrieb mit einem minimalen Volumenstrom von ca. 75 nl/min sowie einer minimalen Stöchiometrie von ca. 1,7 begrenzen. Bei Stromstärken unterhalb von 50 A sollte die Stöchiometrie hingegen auf mindestens 2,5 gesteigert werden.

Um den Einfluss einer erhöhten Sauerstoffkonzentration auf die Performance und Stabilität der Brennstoffzelle zu untersuchen, wurden Polarisationskurven bei schrittweise abgesenkter Stöchiometrie und einem kathodenseitigen Sauerstoffgehalt von 100 Vol.-% durchgeführt. Zusätzlich wurden die Messreihen erweitert, indem bei definierten Stromstärken die Stöchiometrie schrittweise gesenkt wurde, bis sich ein instabiler Betrieb abgezeichnet hat, bzw. kein Betrieb der Brennstoffzelle mehr möglich war. Jeder Betriebspunkt wurde über einen Zeitraum von 10 Minuten konstant gehalten, bevor die Stöchiometrie weiter abgesenkt wurde.

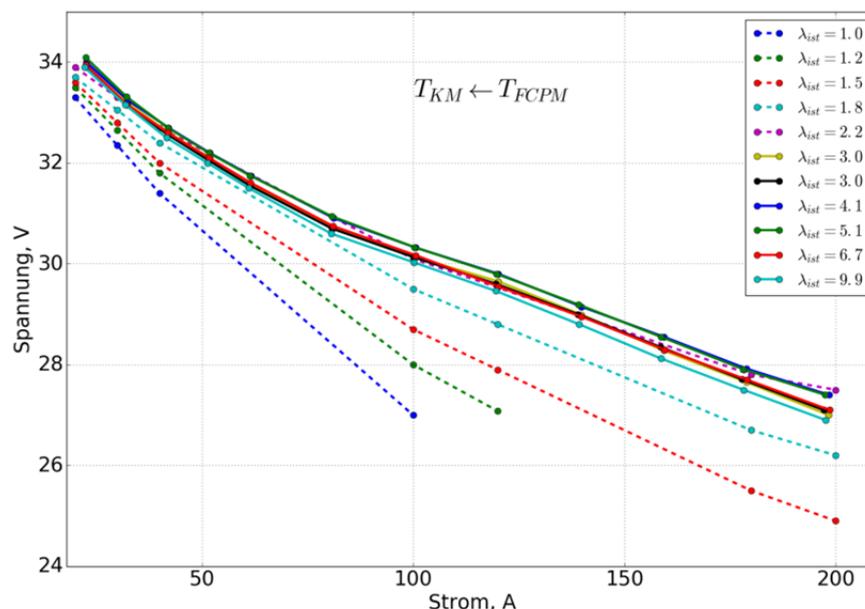


Abbildung 21: Polarisationskurven des HD4-Systems im Sauerstoffbetrieb (durchgezogene Kurven) sowie die gemessenen Stackspannungen statischer Betriebspunkte bei abgesenkter Stöchiometrie (gestrichelte Kurven).

Bei allen Messungen wurden die Werkstemperatureinstellungen beibehalten. Abbildung 21 zeigt die Ergebnisse dieser Zusatzmessungen (gestrichelte Kurven) sowie die oben genannten Polarisationskurven (durchgezogene Kurven). Ein Vergleich der Polarisationskurven zeigt, dass sich die gemessenen Stackspannungen nur um ca. ein Prozent unterscheiden, was als gering zu bewerten ist. Dies war zu erwarten, da bei allen Messungen eine z.T. weit überstöchiometrische Sauerstoffversorgung gegeben war. Es wurde jedoch auch gezeigt, dass sich selbst bei einer Stöchiometrie von 10 keine Vorteile bzgl. der Performance und Betriebsstabilität der Brennstoffzelle gegenüber dem Betrieb bei einer Stöchiometrie von 4 ergeben. Bei einer eingestellten Stöchiometrie von 4 sowie 5 wurden zudem die höchsten Spannungen gemessen, weshalb eine Stöchiometrie von 4 als Optimum für die weiteren Messungen festgelegt wurde.

Der Zusammenhang zwischen dem Spannungsabfall und der zunehmenden Stöchiometrie ($\lambda > 5$) ist vermutlich auf den Wasserhaushalt der Brennstoffzelle zurückzuführen, auf den in AP 3.2.1 weiter eingegangen wird.

Anhand der Messungen beim Betrieb mit abgesenkter Stöchiometrie ist zu erkennen, dass bis zu einer Stromstärke von 100 A sogar der Betrieb bei einer Stöchiometrie von 1,0 über eine Messdauer von zehn Minuten möglich ist. Dies minimiert die Performance allerdings erheblich (um 10 % bei 100 A) und führt bei längerem Betrieb zwangsläufig zur Unterversorgung mit Sauerstoff und damit zur Abschaltung des Systems. Im Sauerstoffbetrieb wird der Sauerstoff in den kathodenseitigen Gasdiffusionslagen der Zellen akkumuliert. Daher ist auch eine temporäre Unterversorgung der Brennstoffzelle mit Sauerstoff möglich. Je größer die Stromstärke ist, desto schneller wird dieser Speicher jedoch aufgebraucht. Aus diesem Grund verschiebt sich auch die minimale Stöchiometrie mit zunehmender Stromstärke nach oben, sodass bei einer Stromstärke von 200 A schließlich nur der Betrieb des Systems mit einer Stöchiometrie von 1,5 über eine Dauer von zehn Minuten möglich war.

Zusammenfassend lässt sich der stabile Betriebsbereich des Brennstoffzellensystems für den Sauerstoffbetrieb auf eine minimale Stöchiometrie von 2,2 begrenzen. Bei Stromstärken unterhalb von 50 A kann die Stöchiometrie hingegen weiter auf 1,2 reduziert werden.

Variation der Betriebstemperatur

Der zeitliche Verlauf einer Temperatur-Variationsmessung für den Luftbetrieb im oberen Lastbereich und sonstigem Betrieb nach Werksangaben ist in Abbildung 22 aufgeführt.

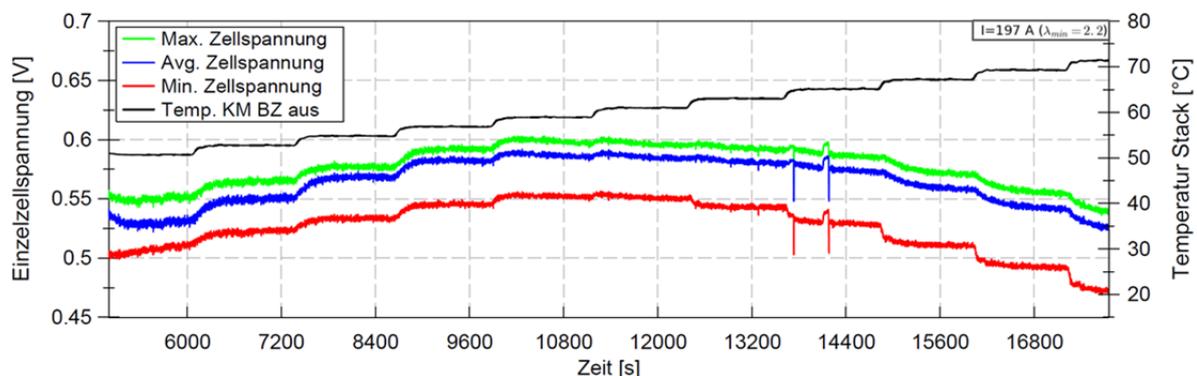


Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf der gemessenen Zellspannungen der Temperaturvariationsmessungen im oberen Lastbereich im Luftbetrieb (λ_{Werk}).

Die Abbildung 22 zeigt den Verlauf der Betriebstemperaturen sowie der maximalen, mittleren und minimalen Zellspannungen der Messungen über der Zeit. Die eingestellte Stöchiometrie entsprach dabei den Werksvorgaben. An den Kurvenverläufen ist zu erkennen, dass sich die jeweiligen Spannungsmaxima in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur ergeben haben. Die Zusammenfassung zeigt Abbildung 23. Hier sind die gemessenen Stackspannungen für die untersuchten Lastbereiche in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur aufgeführt.

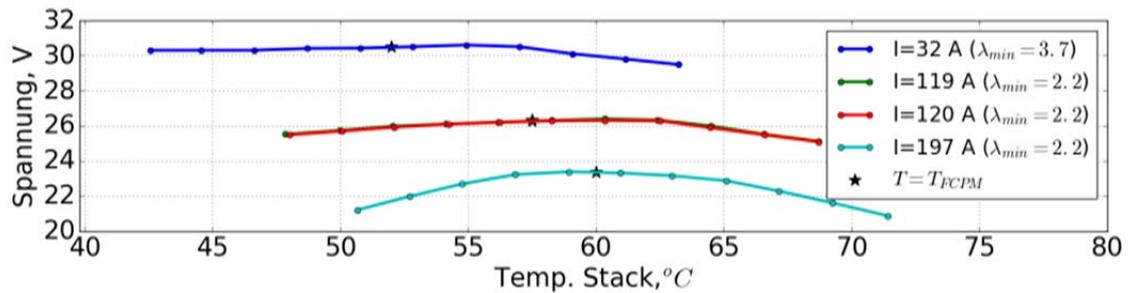


Abbildung 23: Stackspannung in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur für unterschiedliche Lastbereiche im Luftbetrieb (λ nach Werksvorgaben).

Es stellt sich heraus, dass die Temperaturen im unteren- und mittleren Lastbereich gegenüber den Werksvorgaben durchaus um ca. 3 K angehoben werden können, um die Performance zu steigern. Im oberen Lastbereich wurde das Spannungsmaximum hingegen bei Betriebstemperaturen nach Werksvorgaben (T_{FCPM}) erreicht. Es war zu erwarten, dass die Herstellervorgaben bzgl. Stöchiometrie und Betriebstemperatur optimiert sind. Wie sich die Performance und Betriebsstabilität des HD4-Systems bei größeren Variationen dieser Parameter verhält, ist allerdings eine neue Erkenntnis, mit denen weitere Aussagen hinsichtlich kritischer Betriebsbedingungen getroffen werden können.

Abbildung 24 zeigt die Differenzen der maximalen und minimalen Zellspannung über der Betriebstemperatur, gemittelt über die letzten zwei Minuten der jeweiligen Betriebspunkte.

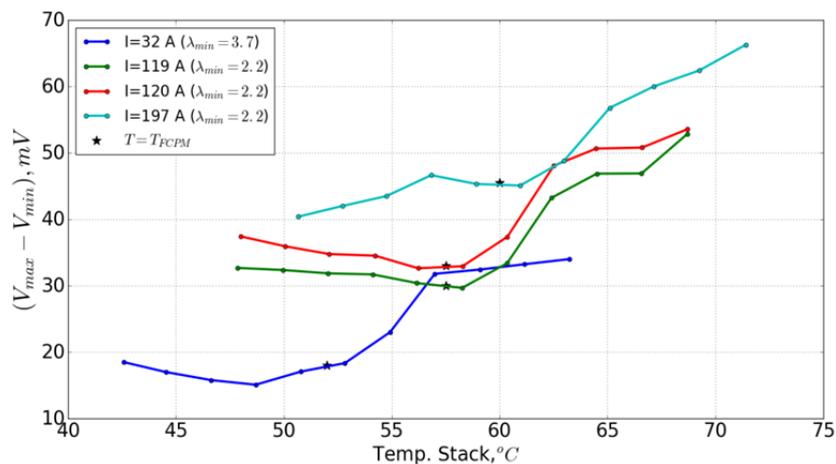


Abbildung 24: Zellspannungsdifferenzen über der Betriebstemperatur für unterschiedliche Lastbereiche im Luftbetrieb (λ nach Werksvorgaben).

Analog zu den Messungen mit Variation der Stöchiometrie im Luftbetrieb (vgl. Abbildung 18) ist zu erkennen, dass die Spannungsdifferenz mit steigender Belastung durch den Anstieg der Stromdichte zunimmt. Damit lässt sich weiterhin die in Abbildung 24 zu beobachtende Zunahme der Spannungssensitivität des Stacks gegenüber der Betriebstemperatur erklären.

In Abbildung 24 ist eine vergleichbare Verlaufscharakteristik der Zellspannungsdifferenzen in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur zu erkennen. Mit zunehmender Temperatur ist zunächst eine Abnahme der Zellspannungsdifferenz zu beobachten und nach Erreichen des

Minimums ein erneuter Anstieg. Dabei ist zu bemerken, dass die Vorkonditionierung (s.o.) besonders bei den unteren Betriebstemperaturen (zu Beginn der jeweiligen Messungen) einen Einfluss auf die gemessenen Spannungen hat.

Ist die Betriebstemperatur zu gering, wird die aktive Zellfläche durch lokale Zellflutung minimiert, sodass es zu Massentransport- bzw. Konzentrationsverlusten kommt. Ist die Betriebstemperatur hingegen zu groß, trocknen die Membranen aus, wodurch deren Leitfähigkeit sinkt und die ohmschen Verluste steigen. Dabei kommt es zu einer zunehmend inhomogenen Wasserverteilung im Stack und demzufolge zu einem Anstieg der Zellspannungsdifferenzen. Zudem nehmen die Einflüsse dieser Effekte auf die Performance der Brennstoffzelle mit steigender Stromdichte zu.

Zusammenfassend lässt sich für den Luftbetrieb sagen, dass der stabile Betrieb der Brennstoffzelle über den betrachteten Temperaturbereich $T_{FCPM} \pm 10$ K möglich war. Die maximale Stackleistung verringerte sich dabei jedoch von 4,6 kW um ca. 9 % auf 4,1 kW.

Die Ergebnisse der Temperatur-Variationsmessungen im Sauerstoffbetrieb zeigt Abbildung 25. In der Abbildung 25 sind analog zu den Messungen im Luftbetrieb die gemessenen Stackspannungen für die untersuchten Lastbereiche in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur aufgeführt. Die eingestellte Stöchiometrie entsprach dabei den zuvor definierten Minimalwerten, bei denen ein stabiler Betrieb möglich war (s.o.). Auch hier wurde die Messung im mittleren Lastbereich an einem anderen Testtag wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Messung zu verifizieren.

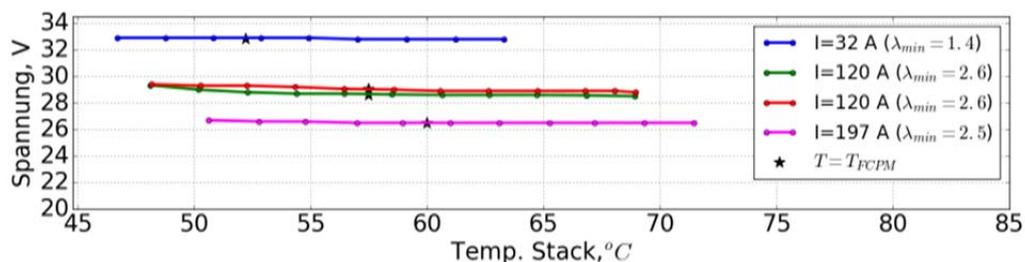


Abbildung 25: Stackspannung über der Betriebstemperatur für unterschiedliche Lastbereiche im Sauerstoffbetrieb ($\lambda =$ minimal für stabilen Betrieb).

Beim Vergleich der Spannungsverläufe konnte nur im mittleren Lastbereich ein marginaler Zusammenhang zu den Betriebstemperaturen festgestellt werden. Das hängt mit der hohen Sauerstoffkonzentration an der Kathode zusammen, durch die die Konzentrationsverluste minimiert werden. Das lässt weiterhin darauf schließen, dass trotz des gesättigten Kathodengases (relative Feuchte > 100 %) genügend aktive Zellfläche zur Verfügung stand, um einen stabilen Betrieb der Brennstoffzelle zu gewährleisten.

Bei den Messungen im Sauerstoffbetrieb konnte somit kein nennenswerter Einfluss der Betriebstemperatur über den betrachteten Temperaturbereich $T_{FCPM} \pm 10$ K auf die Stackspannung beobachtet werden. Im Vergleich zum Luftbetrieb konnte die maximale Leistung jedoch von 4,6 kW um ca. 13 % auf 5,2 kW gesteigert werden.

Charakterisierung des dynamischen Verhaltens während des Betriebs

In diesem zweiten Untersuchungsschwerpunkt soll das dynamische Betriebsverhalten des Brennstoffzellensystems im Luft- und Sauerstoffbetrieb charakterisiert werden. Im Detail soll der Einfluss der kathodenseitigen Stöchiometrie auf die dynamischen Eigenschaften der Systeme quantifiziert werden. Zudem kann damit überprüft werden, ob die Vorschriften der Luftfahrt bzgl. der Qualität des Bordnetzes eingehalten werden können, welche in ABD100.1.8_E (Airbus Directive) definiert sind (vgl. Abbildung 26).

Wenn vereinfacht davon ausgegangen wird, dass die Brennstoffzelle ohne Hybridisierung durch Batterien o.ä. an das Bordnetz angeschlossen wird, muss die geforderte Leistung bei einem Lastsprung innerhalb von 10 ms von der Brennstoffzelle erreicht werden. Die sich dabei einstellende Spannung wird danach durch die beiden Hüllkurven 2 & 3 eingegrenzt.

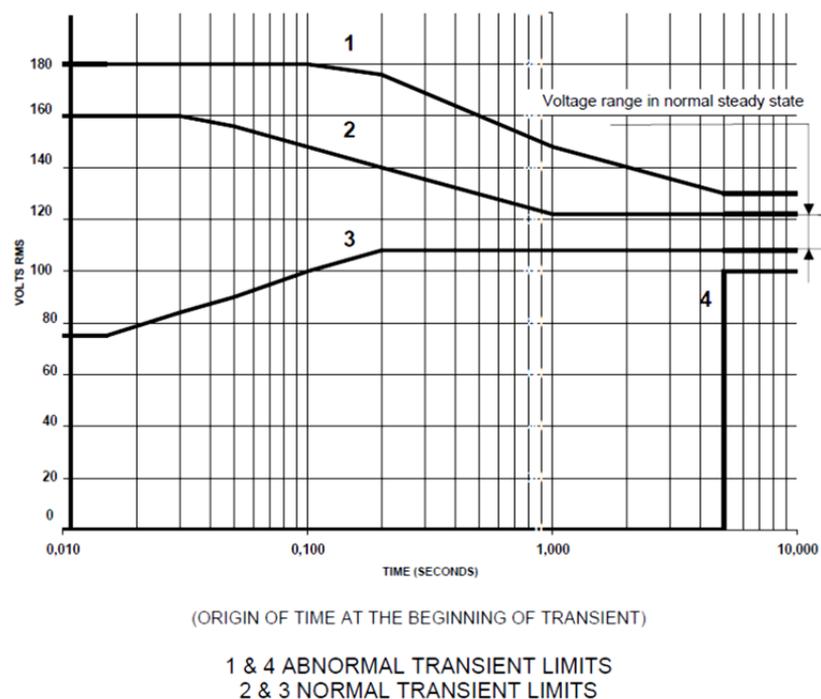


Abbildung 26: Bordnetzanforderungen laut ABD100.1.8 Issue E (Stand 4. April 2005) für ein elektrisches Netzwerk mit 115 V (AC).

Im Rahmen der aktuellen Auslegung wurde seitens Airbus der Betriebspunkt auf 60 % der maximalen Stack-Leistung gelegt. Dies entspricht einer Leistung von 2,4 kW, wenn man diese Vorgabe auf das für die Untersuchungen verwendete HD4 Brennstoffzellensystem skaliert.

a) Durchführung der experimentellen Arbeiten zur Untersuchung potenziell kritischer Zustände

Für die Charakterisierung des dynamischen Betriebsverhaltens wurden im leistungsgeführten Betrieb ausgehend vom unteren und mittleren Lastbereich (15 % und 50 %) Lastsprünge auf 60 % sowie 100 % von P_{Nenn} bei unterschiedlichen Betriebsweisen

sowie steigendem Leistungsgradienten durchgeführt. Die jeweiligen Versuche wurden beendet, sobald die minimale Zellspannung unter den kritischen Wert von ca.100 mV gefallen ist (automatische Abschaltung des Systems durch die interne Sicherheitsüberwachung) oder der maximale Leistungsgradient erreicht wurde. Tabelle 4 gibt einen Überblick über die verwendeten Betriebsparameter der Versuchsreihen zu den Dynamikmessungen.

Tabelle 4: Betriebsparameter der Versuchsreihen zur Charakterisierung des dynamischen Verhaltens im Luft- und Sauerstoffbetrieb des Brennstoffzellensystems (HD4).

Variation des Leistungsgradienten		
Kathodengas	Luft	Sauerstoff
Stöchiometrie (λ)	$\lambda_{FCPM}; \dots \lambda_{min}$	λ_{min} (für stab. Betrieb); $\lambda = 2,2$
Prozedur	Dynamik	Dynamik
Betriebstemperatur (T_{KM})	T_{FCPM} & T_{opt}^*	T_{opt}
Last in % von P_{Nenn} (4 kW)	15 %; \rightarrow 60 %; 100 % 50 %; \rightarrow 100 %;	15 %; \rightarrow 60 %; 100 % 50 %; \rightarrow 100 %;
Sprungdauer [s]	4...1; 0,5; 0,2; ...Minimum	4...1; 0,5; 0,2; ...Minimum

b) Wissenschaftliche Auswertung der experimentellen Untersuchungen

Bei der ersten Messreihe zur Dynamik im Luftbetrieb wurde die von der Brennstoffzelle geforderte Leistung von 15 % auf 60 % von P_{Nenn} gesteigert (von 600 W auf 2,4 kW). Die Betriebstemperatur sowie die eingestellte Stöchiometrie entsprachen dabei den Werksvorgaben im unteren Lastbereich. Abbildung 27 zeigt den Verlauf des Stackstroms, der Stackspannung und der sich daraus ergebenden Leistung.

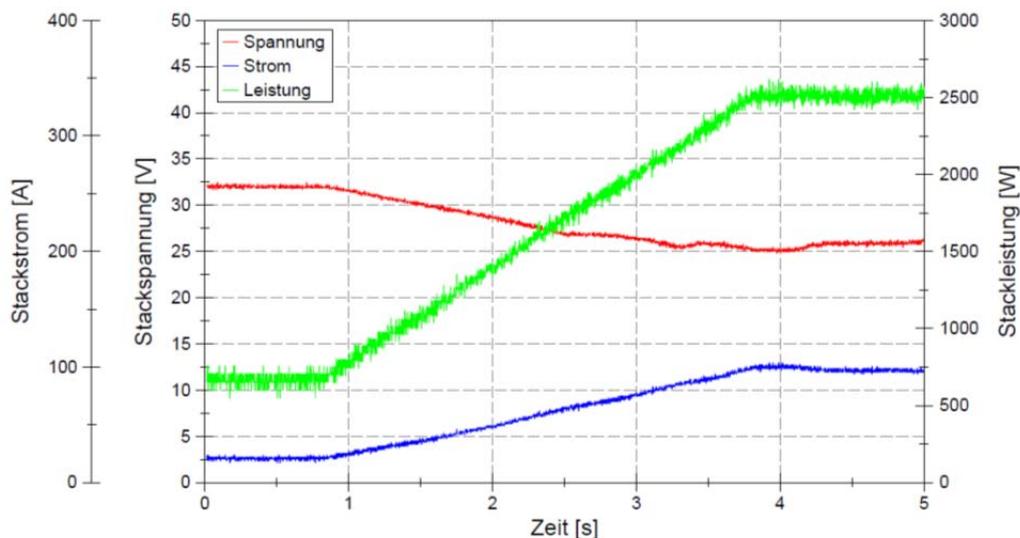


Abbildung 27: Zeitlicher Verlauf von Strom, Spannung und Leistung des Stacks bei dynamischer Belastung: Luft; $\lambda_{FCPM} = 4$; $T_{FCPM} = 51^\circ\text{C}$ $\Delta t = 3$ s; von 15 % auf 60 % von P_{Nenn} (600 W auf 2,4 kW).

Damit wurde bereits die Grenze der dynamischen Belastbarkeit des Systems im Luftbetrieb nach Werksvorgaben definiert, da es ab einer Sprungdauer von 2 Sekunden bei gleichen

Betriebsparametern durch einen starken Einbruch der Stackspannung zur Abschaltung des Systems kam (vgl. Abbildung 28). Im Leistungsbetrieb wird eine definierte Leistung von der Last gefordert. Die Stromstärke muss somit gesteigert werden, wenn die Stackspannung aufgrund der ohmschen Verluste sinkt, um die daraus resultierenden Leistungsverluste zu kompensieren. Bei einem Spannungseinbruch folgt somit ein starker Stromanstieg, der den Spannungsabfall weiter beschleunigt, bis die Spannung schließlich vollständig einbricht und es zur Abschaltung des Systems kommt.

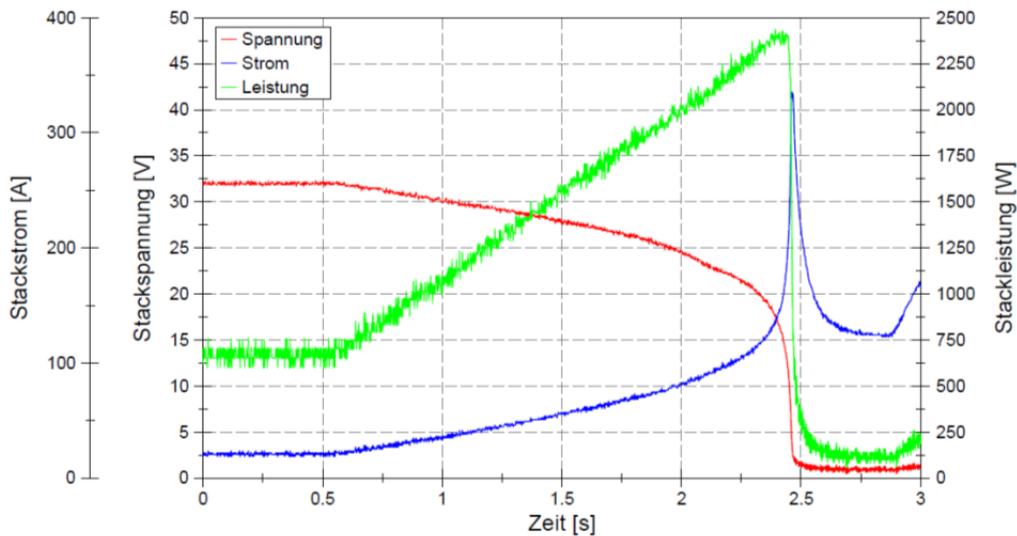


Abbildung 28: Zeitlicher Verlauf von Strom, Spannung und Leistung des Stacks bei dynamischer Belastung: Luft; $\lambda_{FCPM} = 4$; $T_{FCPM} = 51^\circ\text{C}$; $\Delta t = 2 \text{ s}$; von 15 % auf 60 % von P_{Nenn} (600 W auf 2,4 kW).

Der Spannungseinbruch ist weiterhin auf Massentransportverluste zurückzuführen, die sich bei einer unterstöchiometrischen Gasversorgung ergeben.

Bei der zweiten Messreihe zur Dynamik im Luftbetrieb wurde die von der Brennstoffzelle geforderte Leistung von 50 % auf 100 % von P_{Nenn} gesteigert (von 2 kW auf 4 kW). Dabei stellte sich heraus, dass diese Leistungssteigerung selbst innerhalb von einer Minute mit dem Brennstoffzellensystem sowie dem Systemaufbau nicht durchzuführen ist, auch wenn die kathodenseitige Stöchiometrie gegenüber den Werksangaben (2,2) mit 2,5 leicht gesteigert wurde.

Abbildung 29 zeigt den zeitlichen Verlauf von Strom, Spannung und Leistung des Stacks. Am Ende dieser Messung (gerade bei Erreichen der maximalen Leistung) brach die Spannung vollständig ein und es kam zur Abschaltung des Systems.

Dass diese Leistungsrampe trotz der relativ langen Anstiegszeit nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte, kann analog zu den vorherigen Ausführungen mit der kathodenseitigen Unterversorgung des Stacks zusammenhängen. So sank die gemessene O_2 -Konzentration am Kathodenausgang während der Rampe von ca. 13,4 Vol.-% auf 12,7 Vol.-%. Dies entspricht einem berechneten Abfall der effektiven Stöchiometrie von 2,5 auf ca. 2,2.

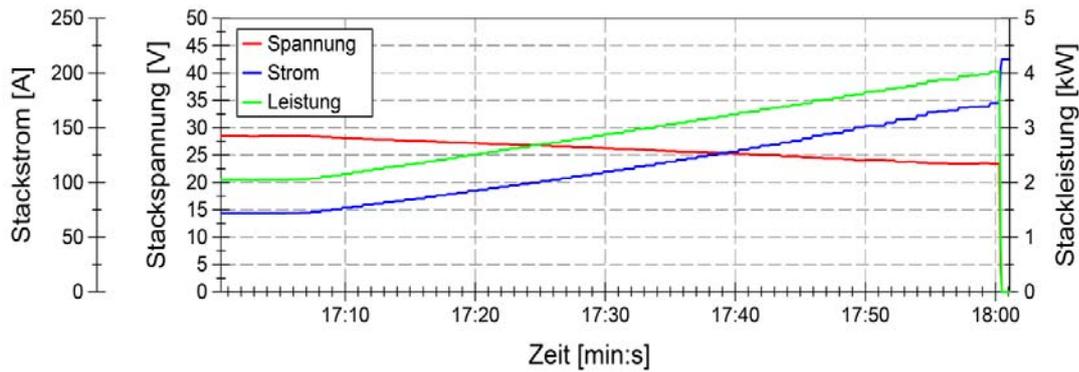


Abbildung 29: Zeitlicher Verlauf von Strom, Spannung und Leistung des Stacks bei dynamischer Belastung: Luft; $\lambda_{FCPM} = 2,5$; $T_{FCPM} = 55^\circ\text{C}$ $\Delta t = 60 \text{ s}$; von 50 % auf 100 % von P_{Nenn} (2 kW auf 4 kW).

Einen weiteren Einfluss haben die dynamischen Prozesse in der Brennstoffzelle bzw. deren Trägheit, mit der sie sich einstellen. In dem betrachteten Zeitfenster von ca. einer Minute wird die Performance der Brennstoffzelle vor allem durch die begrenzte Gasdiffusion, Betriebstemperatur, Wassertransport und der Membranfeuchte bestimmt (vgl. Abbildung 30). Die Performance und Betriebsstabilität der Brennstoffzelle entsprechen während und direkt nach einem Lastanstieg somit (noch) nicht der bei statischer Belastung. Zudem ist der Ladungstransfer durch die verstärkten Membranen der Brennstoffzelle (für den Sauerstoffbetrieb) gehemmt, was die dynamische Belastbarkeit weiter minimiert.

Bei dem gegenwärtigen Set-up des Systems können die eingangs erwähnten Anforderungen an die dynamische Belastbarkeit der Brennstoffzelle selbst im Betrieb nach Werksangaben nicht erfüllt werden. Daher wurde beschlossen, die Dynamikversuche im Luftbetrieb mit abgesenkter Stöchiometrie nicht weiter fortzuführen.

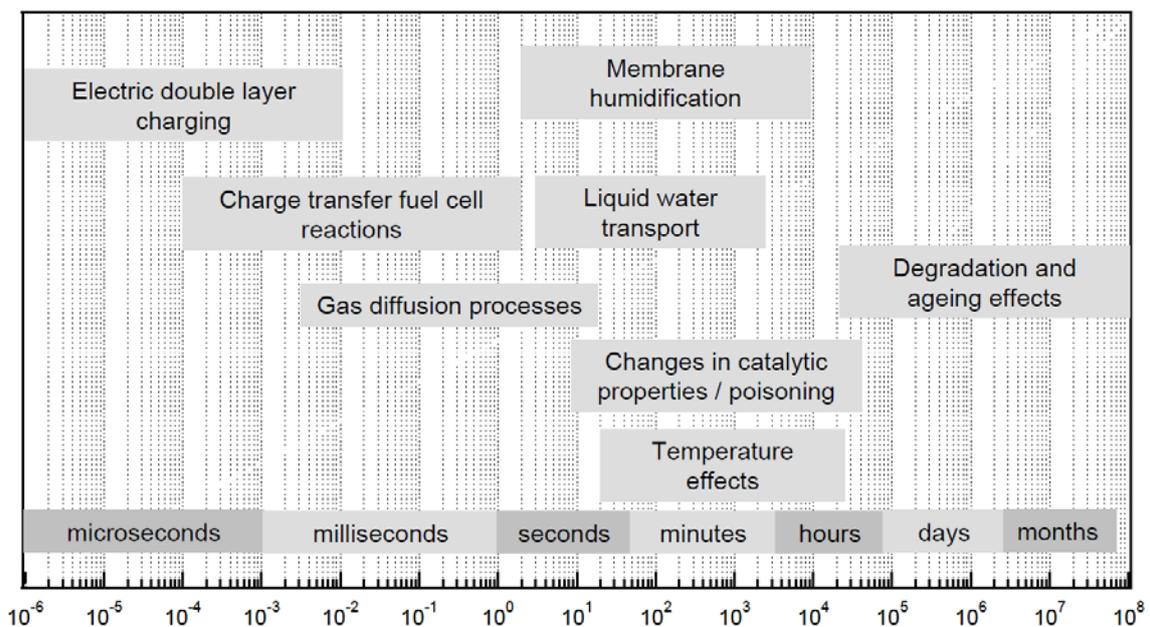


Abbildung 30: Dynamische Prozesse in Brennstoffzellen [Dr. Norbert Wagner (06.11.2015), *EIS in Fuel Cell Science*].

Bei den Messreihen zur Dynamik im Sauerstoffbetrieb stellte sich heraus, dass die Brennstoffzelle den Erwartungen entsprechend weitaus dynamischer belastet werden kann als im Luftbetrieb. Daher wurde die ursprüngliche Versuchsplanung erweitert, indem die Grundlast weiter herabgesetzt wurde. Abbildung 31 zeigt den zeitlichen Verlauf von Strom, Spannung und Leistung des Stacks bei einem instantanen Lastsprung im Sauerstoffbetrieb von 1 % auf 100 % von P_{Nenn} (von 40 W auf 4 kW).

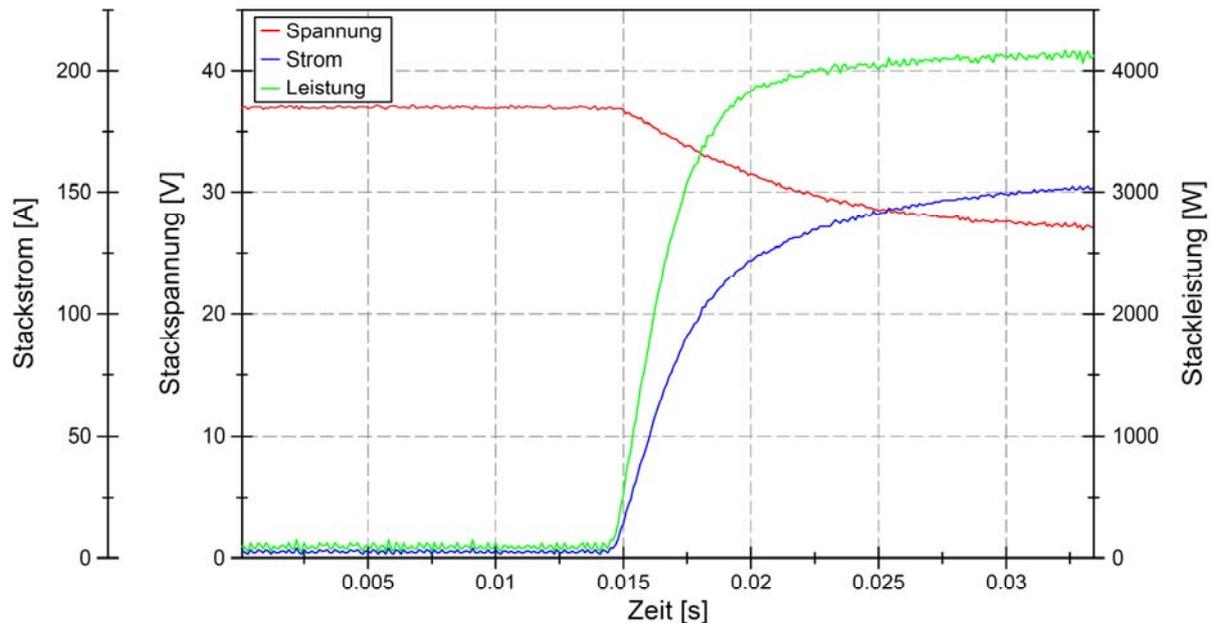


Abbildung 31: Zeitlicher Verlauf von Strom, Spannung und Leistung des Stacks bei dynamischer Belastung: O_2 ; $\lambda_{\text{FCPM}} = 2,2$; $T_{\text{FCPM}} = 51^\circ\text{C}$ $\Delta t = 0,01$ s; von 1 % auf 100 % von P_{Nenn} (40 W auf 4 kW).

Damit wurde gezeigt, dass die Vorschriften der Luftfahrt bzgl. der Qualität des Bordnetzes gemäß ABD100.1.8_E (vgl. Abbildung 26) mit einer Brennstoffzelle im Sauerstoffbetrieb ohne Hybridisierung eingehalten werden können.

Im Vergleich zum Luftbetrieb stellt sich eine höhere Stackspannung aufgrund des höheren Sauerstoffpartialdrucks ein. Das hat zur Folge, dass eine geringere Stromstärke notwendig ist, um eine vergleichbare Leistung bereitzustellen.

Mit abnehmender Stromdichte sinken zudem die Konzentrationsverluste in der Brennstoffzelle. Diese Verluste entstehen durch die begrenzte Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsgase zu den Dreiphasenzonen, an denen die Reaktion abläuft. Sobald die Stromdichte erhöht wird, entsteht ein zunehmender Mangel an Edukten. Im Sauerstoffbetrieb wird dieser Mangel minimiert, was wiederum eine höhere Zellspannung zur Folge hat.

Die Versuchsergebnisse lassen zudem darauf schließen, dass sich vor den jeweiligen Leistungssprüngen genügend Sauerstoff in den Gasdiffusionsschichten der Brennstoffzelle akkumuliert hat, sodass trotz des relativ hohen Feuchtegehalts des Kathodengases (vgl. AP 3.2.1) Lastsprünge mit maximaler Ausregelgeschwindigkeit der elektronischen Last bis auf 100 % der Nennlast möglich waren.

Um dies zu überprüfen, wurde eine weitere Dynamikmessung mit Sauerstoff (von 600 W auf 4 kW) direkt nach der Messung einer UI-Kennlinie mit abgesenkter Stöchiometrie (im Luftbetrieb) durchgeführt. Dies war die einzige Dynamikmessung im Sauerstoffbetrieb, die fehlgeschlagen ist. Danach wurde das System direkt wieder gestartet und der Lastsprung erfolgreich wiederholt. Demnach sollte man das System vor einer dynamischen Belastung mit reinem Sauerstoff betreiben oder spülen, um die Belastbarkeit der Brennstoffzelle zu steigern. Die Ergebnisübersicht der Dynamikmessungen am HD4-System im Luft- und Sauerstoffbetrieb sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Ergebnisübersicht der Dynamikmessungen am HD4-System im Luft- und Sauerstoffbetrieb mit eingestellten Betriebsparametern und dem Vermerk, ob der Lastsprung erfolgreich durchgeführt werden konnte oder nicht.

Vergleich der dynamischen Belastbarkeit des HD4-Systems									
Luft					Sauerstoff				
Grundlast [W]	Ziellast [W]	λ [-]	t_{Sprung} [-]	Erg. [-]	Grundlast [W]	Ziellast [W]	λ [-]	t_{Sprung} [-]	Erg. [-]
600	2400	2,2	5	✓ ✓	600	2400	2,2	4	✓ ✓
600	2400	2,2	4	✗ ✗	600	4000	2,2	4	✓ ✓
600	2400	3,1	4	✓ ✓	600	4000	2,2	3	✓ ✓
600	2400	3,1	3	✓ ✗	600	4000	2,2	2	✓ ✓
600	2400	4	4	✗ ✓	600	4000	2,2	1	✓ ✓
600	2400	4	3	✓ ✓	600	4000	2,2	0,5	✓ ✓
600	2400	4	2	✓ ✗	600	4000	2,2	0,2	✓ ✓
600	2400	5	4	✓ ✓	600	4000	2,2	0,1	✓ ✓
600	2400	5	3	✓ ✓	600	4000	2,2	0,05	✓ ✓
600	2400	5	2	✓ ✓	600	4000	2,2	0,02	✓ ✓
600	2400	5	1	✗ ✗	600	4000	2,2	0,01	✗ ✓
2000	4000	2,2	4	✗ ✗	400	4000	2,2	0,01	✓ ✓
2000	4000	2,2	7	✗ ✗	200	4000	2,2	0,01	✓ ✓
2000	4000	2,2	10	✗ ✗	40	4000	2,2	0,01	✓ ✓
2000	4000	2,5	60	✗ ✗	40	4000	1,5	0,01	✓ ✓

- ✓ = Erfolgreich
- ✗ = Fehlgeschlagen
- ✗ = Fehlgeschlagen, direkt davor 10 Minuten bei Grundlast betrieben
- ✗ = Fehlgeschlagen, direkt davor UI-Kennlinie bei abgesenkter Stöchiometrie (Luft)

Charakterisierung des dynamischen Verhaltens beim Start bei Raumtemperatur:

In dieser letzten Untersuchung soll die Startdauer des Systems ermittelt werden, die zum Start des Systems aus dem „schlafenden“ Zustand bei Raumtemperatur (20°C) auf nominelle Leistung benötigt wird. Die Darstellung und Analyse dieser Untersuchung ist mit in Abbildung 78 aufgeführt.

AP 3.1.2 Untersuchungskategorie 2:

Umschaltung zw. Luft-/Sauerstoffbetrieb

Auf der Grundlage der vorhergegangenen Untersuchungen zur Charakterisierung des Betriebsverhaltens bei statischer und dynamischer Belastung für die Luft- und Sauerstoffversorgung des Stack-Kathodenraums soll innerhalb der Untersuchungskategorie 2 (Umschaltung zwischen Luft- und Sauerstoffbetrieb) das Betriebsverhalten der Brennstoffzelle bei einer Umschaltung der Luftversorgung auf eine Sauerstoffversorgung (vice versa) im laufenden Betrieb des Brennstoffzellen-Systems charakterisiert werden.

a) Durchführung der experimentellen Arbeiten zur Untersuchung potenziell kritischer Zustände

In der Versuchskampagne zur Umschaltung der Kathodenversorgung zwischen Luft und Sauerstoff (vice versa) erfolgt diese durch eine lineare Erhöhung oder Reduzierung des Stickstoffmassenstroms (berechnet in Standardliter pro Minute [slpm] bezogen auf die Standardtemperatur $T_0 = 0^\circ\text{C}$ und den Standarddruck $p_0 = 101325 \text{ Pa}$), womit zugleich eine Umschaltung zwischen den optimalen Zuständen des Luft- und Sauerstoffbetriebs ermöglicht wird. Dabei wird für den Umschaltprozess eine Rampenfunktion der Sauerstoff Volumenkonzentration $\sigma_{\text{O}_2;\text{Soll}}$ über die Umschaltzeit t_U beschrieben. Der minimale und maximale Wert in Y-Richtung der Rampenfunktion wird hier nicht variiert, da der Umschaltprozess zwischen Luft- ($Y_{\text{min.}} = 20,9 \%$) und Sauerstoffbetrieb ($Y_{\text{max.}} = 100 \%$) untersucht wird. Somit findet ausschließlich die Variation des Umschaltprozesses innerhalb der Umschaltdauer statt. Das heißt, dass die Rampenfunktion innerhalb ihrer X-Richtung durch stauchen oder strecken variiert wird. Um die Sauerstoffkonzentration der Rampenfunktion entsprechend einzustellen, wurde in der Teststands-Software folgender Algorithmus hinterlegt:

$$\Delta\sigma_{\text{O}_2} = \frac{\sigma_{\text{O}_2;2} - \sigma_{\text{O}_2;1}}{t_U} \cdot t_S [\%] \quad \text{Formel 2}$$

$\sigma_{\text{O}_2;1}$: Vol. konz. O₂ zum Beginn der Umschaltung [%]

$\sigma_{\text{O}_2;2}$: Vol. konz. O₂ zum Ende der Umschaltung [%]

t_U : Umschaltdauer [ms]

t_S : Samplezeit = 10 [ms]

Hiermit wird die Änderung der Sauerstoff Volumenkonzentration $\Delta\sigma_{\text{O}_2}$ pro Iterationsschritt / Samplezeit t_S berechnet. Dieser Wert wird zur Berechnung des Verhältnisses zwischen Stickstoff Volumenstrom \dot{V}_{N_2} und Sauerstoff Volumenstrom \dot{V}_{O_2} benötigt und bestimmt somit das kathodenseitige Eingangsgasgemisch der Brennstoffzelle. Der Soll-Sauerstoffvolumenstrom \dot{V}_{O_2} wird in Abhängigkeit von der aktuellen Kathoden-Stöchiometrie λ und der momentanen Stromstärke I nach Formel 3 berechnet, mit dem im Weiteren der Soll-Stickstoffvolumenstrom nach (Formel 4) anhand der Soll-Sauerstoffkonzentration $\sigma_{\text{O}_2;\text{Soll}}$ bestimmt werden kann.

$$\dot{V}_{O_2} = \lambda \cdot \frac{R_m \cdot T_0}{p_0} \cdot \frac{I \cdot Z}{4 \cdot F} \cdot 60000 \frac{l \cdot s}{m^3 \cdot min} [slpm]$$

Formel 3

- λ : Kathoden – Stöchiometrie [–]
 R_m : Universelle Gaskonstante = 8,3145 [J · mol⁻¹ · K⁻¹]
 T_0 : Standardtemperatur = 273,15 [K]
 I : Stromstärke [A]
 Z : Zellenanzahl = 40 [–]
 p_0 : Standarddruck = 101325 [Pa]
 F : Faradaykonstante = 96485 [C · mol⁻¹]

$$\dot{V}_{N_2} = \dot{V}_{O_2} \cdot \left(\frac{100}{\sigma_{O_2;Soll}} - 1 \right) [slpm]$$

Formel 4

Das Blockdiagramm in Abbildung 32 verdeutlicht das Berechnungsprinzip zur Bestimmung der Soll-Sauerstoffkonzentration $\sigma_{O_2;Soll}(t)$ für die aktuelle Samplezeit der Steuerungssoftware des Teststandes.

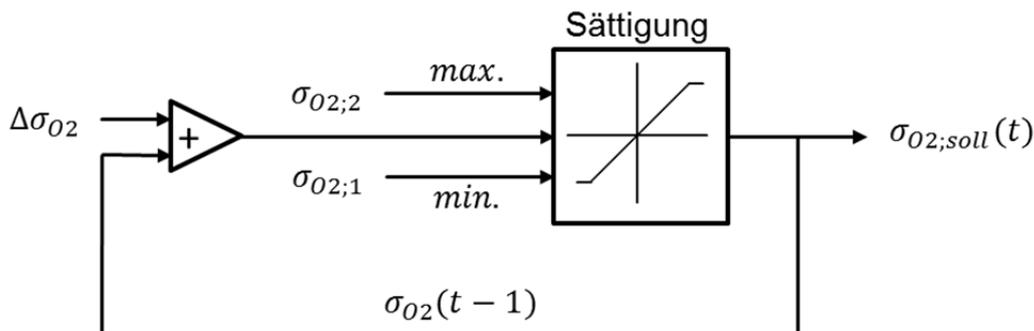


Abbildung 32: Berechnungsprinzip des aktuellen Sollwertes der Sauerstoff Volumenkonzentration.

Für jede Samplezeit wird der aktuelle Wert von $\sigma_{O_2;Soll}(t)$ berechnet, indem der Wert der vorhergegangenen Samplezeit mit der Änderung der Sauerstoffkonzentration $\Delta\sigma_{O_2}$ pro Samplezeit addiert wird. Die vorgegebenen Start- und Endwerte der Sauerstoffkonzentration stellen zum einen das Minimum und zum anderen das Maximum der Sollwert-Begrenzung dar. Dies bezweckt den Abbruch des Umschaltprozesses beim Erreichen der gewünschten Sauerstoffkonzentration. Die farblich markierten Flächen in Abbildung 33 stellen den Verlauf der gemessenen Sauerstoff und Stickstoff Volumenströme bei den Umschaltprozessen vom Luft- in den Sauerstoffbetrieb und vom Sauerstoff- in den Luftbetrieb dar.

Anhand des Verlaufs des Stickstoffvolumenstroms ist ein proportionaler Zusammenhang zur Sauerstoffkonzentration gut zu erkennen. Des Weiteren wird der konstante Sauerstoffvolumenstrom innerhalb der Umschaltprozedur ersichtlich. Somit resultiert aus der hier beschriebenen Umschaltung, dass sich mit dem Betriebswechsel von Luft auf Sauerstoff der Kathodenvolumenstrom verringert und mit dem Wechsel vom Sauerstoff- in den Luftbetrieb wieder erhöht.

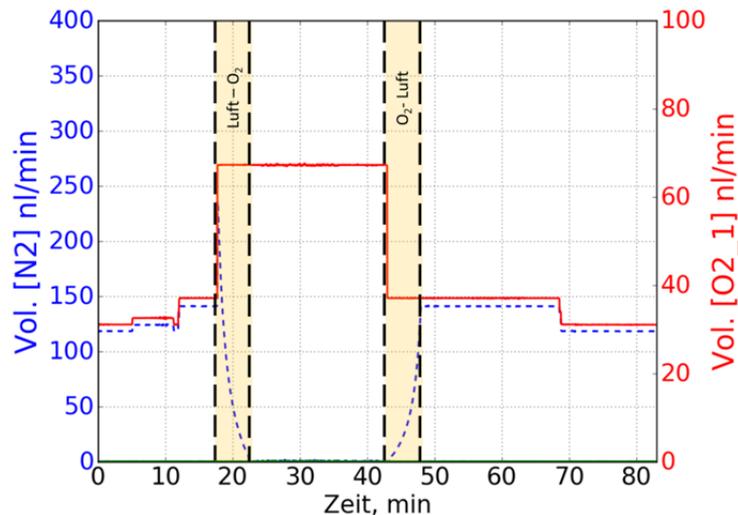


Abbildung 33: Beispiel der Verläufe des Stickstoff- und Sauerstoffvolumenstroms für die Umschaltung zwischen Luft- und Sauerstoffbetrieb (vice versa).

Die hier dargestellten Versuche wurden bei vorgegebenen Stromstärken von 30 A, 120 A und 200 A durchgeführt. Die Umschaltung erfolgt mit den zuvor bestimmten optimalen Betriebsparametern (Temperatur und Stöchiometrie) für den Luft- und Sauerstoffbetrieb. Die Umschaltdauer für den hier dargestellten ersten Teil der Versuchskampagne ist mit 5 Minuten fest definiert.

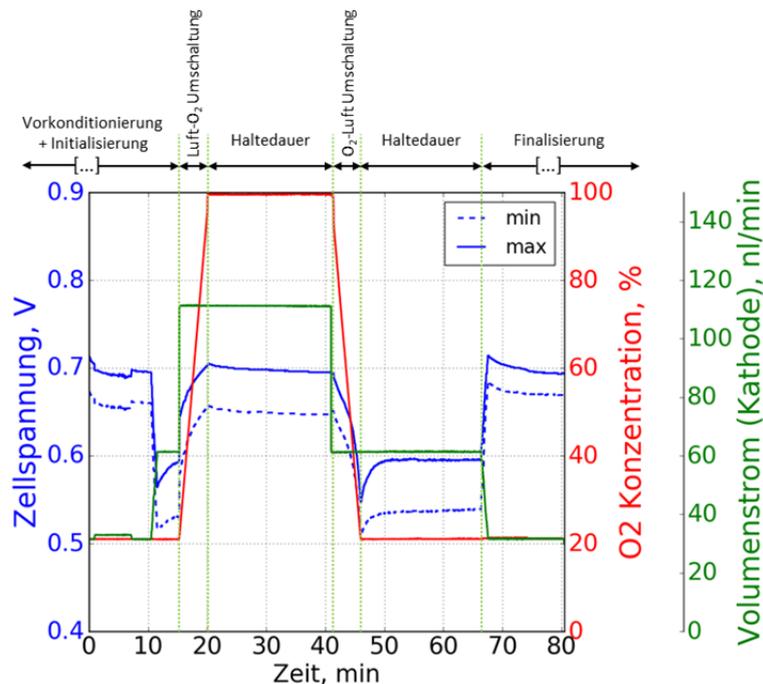


Abbildung 34: Exemplarische Darstellung der Prozedur zur Versuchsdurchführung der Luft-O₂ Umschaltung (vice versa).

Abbildung 34 stellt die minimale und maximale Zellspannung in Abhängigkeit von der Zeit für einen Stackstrom von 200 A dar, die sich für die Umschaltprozesse vom Luft- in den Sauerstoffbetrieb und umgekehrt ergeben. Diese Messung steht exemplarisch für die

Durchführung der Versuche zur Luft-Sauerstoff Umschaltung (vice versa), die sich aus den folgenden Abschnitten zusammensetzt (vgl. Abbildung 34).

Vorkonditionierung + Initialisierung:

Nach der standardisierten Vorkonditionierung des Brennstoffzellenstacks im Luftbetrieb (s.o.) werden die Betriebsparameter dem entsprechenden Stackstrom angepasst. Hierzu zählen die optimale Kathoden-Stöchiometrie sowie die optimale Betriebstemperatur der Brennstoffzelle.

Luft-O₂ Umschaltung:

Mit dem Start der Umschaltung aus dem Luft- in den Sauerstoffbetrieb erfolgt zugleich die Eingabe der optimalen Betriebsparameter für den reinen Sauerstoffbetrieb der entsprechenden Stromstromstärke. Somit werden die Stöchiometrie (vgl. Kathodenvolumenstrom) und die Stack-Temperatur auf ihre optimalen Werte eingestellt.

Haltedauer:

Nachdem die Kathodenversorgung mit 100 % Sauerstoff erfolgt, wird das Brennstoffzellensystem in seinem aktuellen Betriebszustand für 20 Minuten konstant betrieben.

O₂-Luft Umschaltung:

Für die Umschaltung aus dem Sauerstoff- in den Luftbetrieb werden die optimalen Betriebsparameter (optimale Stöchiometrie und Stack-Temperatur) der jeweiligen Stackstromstärke für die Kathodenversorgung mit Luft eingestellt.

Haltedauer:

Mit einer Sauerstoffkonzentration von 20,9 % nach der Sauerstoff-Luft Umschaltung wird der Betriebszustand des Brennstoffzellensystems für 20 Minuten nicht verändert.

Finalisierung:

Das Ende der Haltedauer nach der zweiten Umschaltung leitet die finale Phase ein, in der das Brennstoffzellensystem wieder in den Ausgangszustand der Versuchsdurchführung versetzt wird.

Die identischen Umschaltprozesse für die Variationen des Stackstroms von 30 A, 120 A und 200 A werden für die Luft-Sauerstoff (L-S) und der Sauerstoff-Luft (S-L) Umschaltung getrennt voneinander ausgewertet. Im Vordergrund der ersten Untersuchungen steht das Verhalten der Zellspannungen und der gesamten Stack-Spannung, da hier auf keine bestehenden Kenntnisse zurückgegriffen werden kann. Anhand der hier einheitlich durchgeführten Umschaltvorgänge mit einer Dauer von 5 Minuten, wurde die Dynamik und die Stabilität der Zell- und Stack Spannung analysiert, um somit die ersten Erfahrungen über den Ablauf und mögliche kritische Zustände der Umschaltprozedur zu gewinnen. Die folgende Tabelle listet die Variationen des Stackstroms auf sowie die zugehörigen optimalen

Parameter der jeweiligen Luft- und Sauerstoffbetriebspunkte zwischen denen umgeschaltet wurde.

Tabelle 6: Parameter der Umschaltprozesse zur Voruntersuchung kritischer Betriebsparameter.

		Luftbetrieb CO ₂ = 20,9 %		Sauerstoffbetrieb CO ₂ = 100 %	
Stack-Strom	Umschaltzeit	Stöchiometrie	Stack-Temperatur	Stöchiometrie	Stack-Temperatur
30 A	5 min	3,6	54,2 °C	4	52,2 °C
120 A		2,2	59,5 °C	4	57,5 °C
200 A		2,2	60 °C	4	60 °C

b) Wissenschaftliche Auswertung der experimentellen Untersuchungen

Die Messergebnisse der Versuchsreihe aus Tabelle 6 werden in den Abbildung 35 bis Abbildung 39 zusammengefasst. Darin werden für jede Variation des Stackstroms die minimale und maximale Zellspannung sowie die Stackspannung in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Des Weiteren werden die Zellennumperepaare über die gleiche Zeitachse wie die der vorherigen Diagramme abgebildet. Hiermit werden die minimalen oder maximalen Zellspannungen des Stacks lokalisiert. Mit den berechneten Werten der relativen Feuchte (siehe 3.2.1-b Formel 6) am Stack-Kathodenausgang, wird zudem die Entwicklung der Feuchtigkeit innerhalb des Kathodenvolumens dargestellt. Der Verlauf des Kathodenvolumenstroms während der Umschaltprozedur wird ebenfalls für die jeweiligen Stackströme aufgezeichnet, sodass Korrelationen zu den Zellspannungen und der relativen Feuchte innerhalb der Stack-Kathode bestimmt werden können. Eine zeitliche Markierung innerhalb aller Diagramme hilft, den Beginn des Umschaltprozesses zu bestimmen. Der Verlauf des Umschaltprozesses aus dem Luft- in den Sauerstoffbetrieb ist in Abbildung 35 und Abbildung 36 dargestellt. Abbildung 37 und Abbildung 38 zeigen entsprechend den Umschaltprozess aus dem Sauerstoff- in den Luftbetrieb.

Umschaltprozess: von Luft- in Sauerstoffbetrieb (L-S)

Aus Abbildung 35 wird der Spannungsverlauf des gesamten Stacks und der Zellspannung für die jeweiligen Stackstrom Variationen ersichtlich. Aufgrund der Umschaltung in den Sauerstoffbetrieb ist mit einer Erhöhung der Stack-Performance zu rechnen, die durch den Anstieg der Spannung bei konstantem Strom erkennbar ist. Es zeigt sich ein exponentieller Anstieg der Zell- sowie der Stackspannung, der mit dem Umschaltprofil der Stickstoffreduktion (Abbildung 33) bzw. dem Kathodenvolumenstrom korreliert.

Da der Sauerstoffvolumenstrom mit größer werdenden Stackströmen in Abhängigkeit der Stöchiometrie zunimmt, ist die schlagartige Volumenstromzunahme zum Beginn des Umschaltprozesses ebenso im Spannungsverlauf mit einem positiven Sprung zu beobachten. Die Erhöhung der Zellspannungen ist auf den erhöhten Sauerstoffpartialdruck zurückzuführen. Dies hat zur Folge, dass eine geringere Stromstärke notwendig ist, um eine vergleichbare Leistung bereitzustellen. Mit abnehmender Stromdichte sinken zudem die Konzentrationsverluste in der Brennstoffzelle. Diese Verluste entstehen durch die begrenzte

Diffusionsgeschwindigkeit der Reaktionsgase zu den Dreiphasenzonen, an denen die Reaktion abläuft. Sobald die Stromdichte erhöht wird, entsteht ein zunehmender Mangel an Edukten. Im Sauerstoffbetrieb wird dieser Mangel minimiert, was wiederum eine höhere Zellspannung zur Folge hat.

In Minute 15 der Darstellung ist der Umschaltprozess mit einer Dauer von 5 Minuten beendet. Unmittelbar nach dem Umschaltprozess wird das Verhalten der Betriebsparameter des Brennstoffzellensystems für weitere 20 Minuten beobachtet. Innerhalb dieser Zeit ist zu erkennen, dass der Stack seinen endgültigen Betriebszustand noch nicht erreicht hat. Mit der Umschaltung vom Luft- in den Sauerstoffbetrieb erfährt die Zellspannung eine Erhöhung bis zum Erreichen der 100 prozentigen Versorgung des Stacks mit Sauerstoff. Ab diesem Zeitpunkt konvergiert die Spannung ihrem endgültigen Wert entgegen und verringert sich dabei um ≈ 500 mV.

Das Verhalten des Spannungsverlaufes während und nach der Umschaltprozedur wird hier auf den Kathodenvolumenstrom zurückgeführt. Mit dem abrupten Anstieg des Sauerstoff- und Stickstoffvolumenstroms wird zudem das Kathodenvolumen durch einen Druckstoß gespült, sodass Ansammlungen von Inertgasen und Kondensat aus dem System transportiert werden können. Dies ermöglicht, dass sich der Sauerstoff homogen über die aktive Zellfläche verteilen kann (Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks), um somit einen effektiveren Reaktionsablauf zu ermöglichen. Durch die Reduzierung des Stickstoffvolumenstroms nimmt ebenso der Kathodenvolumenstrom ab. Im Sauerstoffbetrieb ist der Kathodenvolumenstrom weitaus geringer als vor der Umschaltprozedur. Dies führt zu einer verstärkten Erhöhung der relativen Feuchte im Kathodenabgas, da weniger Gasvolumen zur Verfügung steht, das Feuchtigkeit aufnehmen und abtransportieren kann. So zeigt sich ab Minute 18, dass sich die Ansammlung der Marker für die relative Feuchte der Variationen von 120 A und 200 A im Bereich von 200 % bis 260 % befinden.

Mit den Darstellungen in Abbildung 36 werden die Positionen der minimalen und maximalen Zellspannung innerhalb des Stacks für die Versuchsreihen (Tabelle 6) ersichtlich. Somit wird gezeigt, dass die Position der minimalen und maximalen Zellspannung für den mittleren und oberen Strombereich durch den Umschaltprozess nicht beeinflusst wird. Für die Untersuchung bei einem Stackstrom von 30 A wechselt die Position der max. Zellspannung aus dem mittleren Bereich in den Anfangsbereich des Stacks. Diese Beobachtung kann jedoch nicht auf den Umschaltprozess zurückgeführt werden, da dieses Verhalten im Vorfeld ebenfalls aufgezeichnet wird. Eine Erklärung für den Positionswechsel der max. Zellspannung ist, dass durch die vorhergegangene Betriebsführung in den Minuten < 10 des Stacks (Vorkonditionierung und Initialisierung) und durch den Wechsel der Last von 100 A zu 30 A (Minute 5) Feuchtigkeit innerhalb des Stacks teilweise auskondensiert und somit die aktive Zellfläche einzelner Zellen variiert. Dies zeigt sich durch den Anstieg der relativen Feuchte von $\approx 132,5$ % auf ≈ 150 % in den Minuten 0 bis 10 (blaue Punkte) am Kathodenausgang, der wiederum mit dem Kathodenvolumenstrom korreliert.

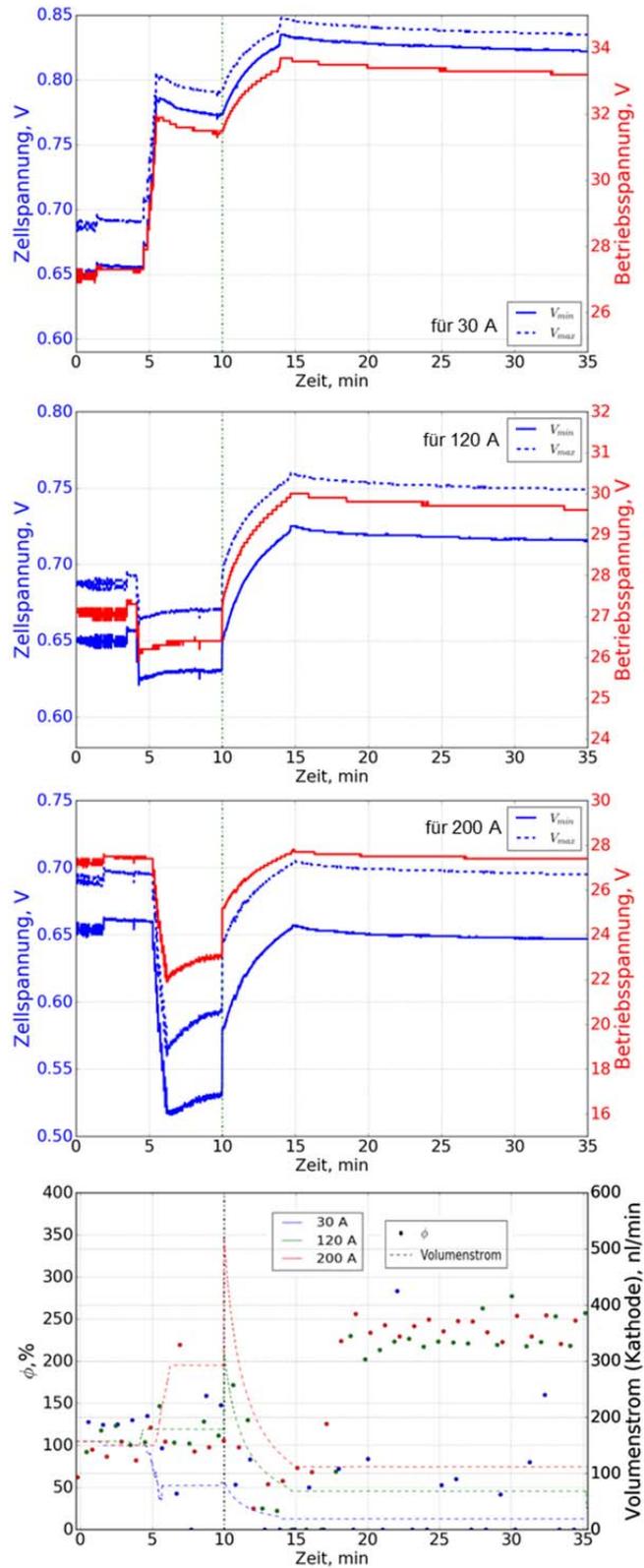


Abbildung 35: Verlauf von Stack- und Zellspannung, Volumenstrom, relative Feuchte bei einer Luft-Sauerstoff Umschaltung von 5 min. für 30 A, 120 A, 200 A.

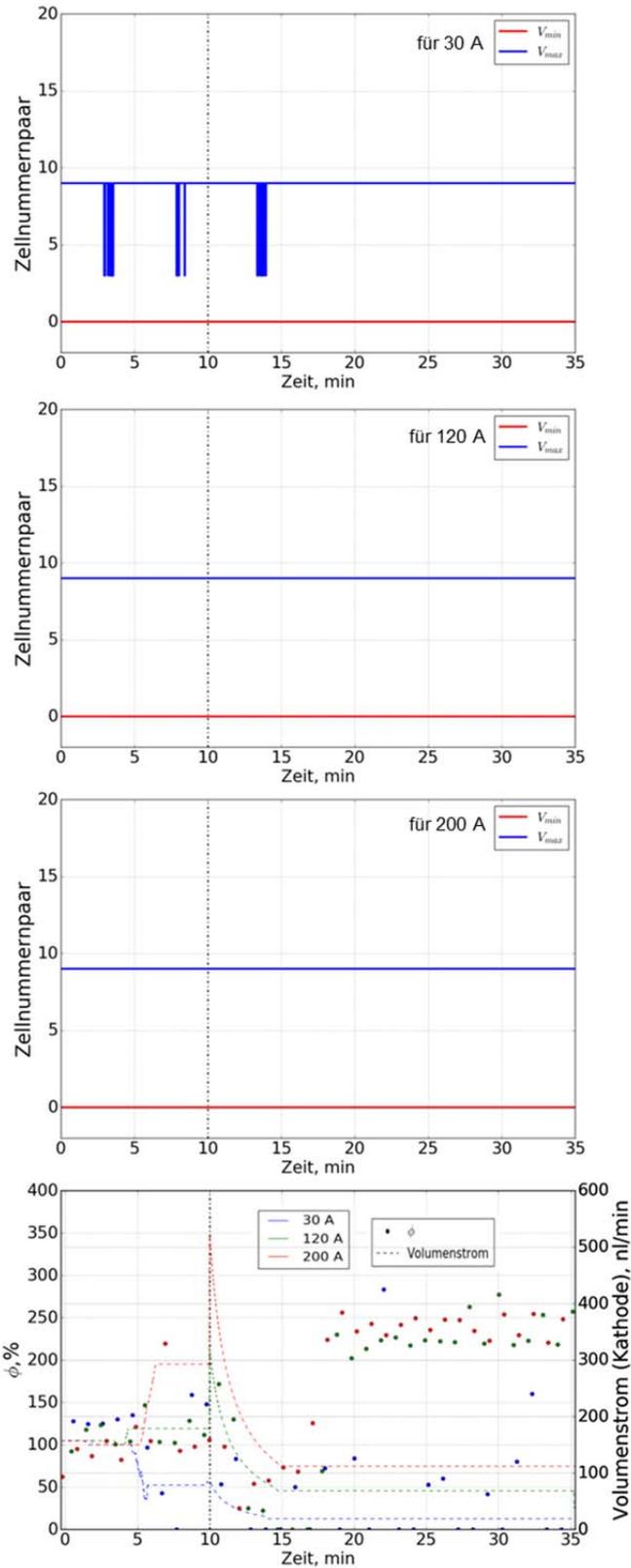


Abbildung 36: Zellnummernpaar der min. und max. Zellspannung gegenüber des Volumenstroms und der relativen Feuchte bei einer Luft - Sauerstoff Umschaltung von 5 min für 30 A, 120 A, 200 A.

Das Ergebnis der Aussagen der Abbildung 35 und Abbildung 36 zeigt, dass die Betriebszuverlässigkeit des Brennstoffzellensystems über den gesamten Strom-Lastbereich gegeben ist. Während und nach dem L-S Umschaltprozess weisen die Zell- und die Stackspannungen keinen unregelmäßigen Verlauf und keine Spannungseinbrüche auf. Des Weiteren sind die Differenzen zwischen der max. und min. Zellspannung stets konstant. Zusammen mit der Zellposition im Stack ist zu erkennen, dass der Stack gleichmäßig betrieben wird.

Auffällig ist die Abnahme der Performance, nachdem der Umschaltprozess abgeschlossen ist. Dies zeigt sich durch die langsame exponentielle Reduktion der Zellspannungen. Aufgrund der hier gewählten Haltedauer von 20 Minuten kann keine Aussage bzgl. des absoluten Endwertes der Spannung getroffen werden. Jedoch zeigt sich innerhalb dieses Zeitfensters, dass die Abfallrate zunehmend geringer wird. Dieses Verhalten könnte auf den gewählten Betriebspunkt im Sauerstoffbetrieb zurückzuführen sein, da hier das Optimum im statischen Betrieb bestimmt wurde. Obwohl die elektrische Last ein statisches Verhalten aufweist, reagiert der Stack durch die hier durchgeführten Umschaltversuche in seinem Betriebsverhalten dynamisch. Somit kann sich aufgrund der Umschaltung ein Unterschied zwischen der statisch gemessenen Performance und der Performance nach einem Umschaltprozess ergeben. Hierzu werden mit folgender Abbildung 37 die gemessenen Strom- und Spannungswerte der Versuchsreihe (Tabelle 6) mit den Ergebnissen der vorhergegangenen Versuchskampagne im statischen Betrieb verglichen.

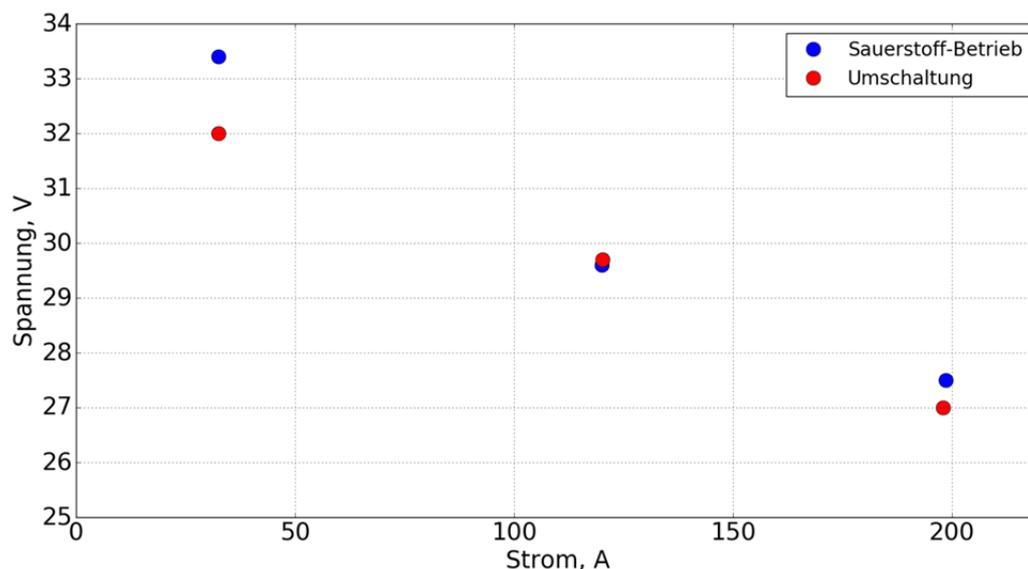


Abbildung 37: Vergleich der Stack-Performance zwischen statischem Sauerstoffbetrieb und Umschaltprozess.

Es ist zu erkennen, dass die Umschaltprozedur bei 30 A eine deutliche Abweichung zum statischen Betrieb aufweist. Aufgrund des exponentiellen Abfalls der Spannung nach dem Umschaltversuch ist zu vermuten, dass der Performance-Unterschied bei 200 A bei einer größeren Einschwingzeit von 20 A zunehmen wird. Ebenso gilt dies für den Vergleich der Performance bei 120 A. Anhand dieser Ergebnisse wird darauf geschlossen, dass

weiterführende Untersuchungen hinsichtlich des dynamischen Verhaltens eines PEM-Stacks notwendig sind, um einen definierten L-S Umschaltprozess durchzuführen.

Umschaltprozess: von Sauerstoff- in Luftbetrieb (S-L)

Die Spannungsverläufe der Stackstrom Variationen für den Umschaltprozess aus dem Sauerstoff- in den Luftbetrieb werden in Abbildung 38 dargestellt. Wie bereits vorhergehend erläutert, zeigt sich anhand des gemessenen Spannungswertes der Performance-Unterschied zwischen einem sauerstoff- oder luftbetriebenen Stack. Somit werden die Zellspannungen des Stacks aufgrund des reduzierten Sauerstoffpartialdruckes durch den S-L Umschaltprozess stark verringert. Der charakteristische Zellspannungsverlauf während des Umschaltprozesses zeigt eine abklingende e-Funktion, entsprechend der zunehmenden e-Funktion im umgekehrten Umschaltprozess (L-S). Anhand des Verlaufes der Spannungen, zeigt sich die Korrelation zum steigenden Kathodenvolumenstrom.

Zum Beginn des Umschaltprozesses in Minute 40 wird ein negativer Sprung entsprechend der Stöchiometrie im Luftbetrieb hervorgerufen, da sich hierbei der Sauerstoffvolumenstrom je nach Variation des Stackstrom verringert. Mit dem darauffolgenden zunehmenden Stickstoffvolumenstrom, innerhalb der fünfminütigen Umschaltphase, verringern sich die Zellspannungen des Stacks. Aufgrund des vorhergegangenen Sauerstoffbetriebs für 20 Minuten konnten die Gasdiffusionsschichten (GDL) der Zellen ausreichend Sauerstoff akkumulieren und ohne Transportverluste direkt an die Dreiphasenzone übergeben. Der steigende Stickstoffanteil im Kathodenvolumen während des Umschaltprozesses führt zu einer zunehmenden Verdrängung des akkumulierten Sauerstoffes innerhalb der GDL. Somit werden die Edukte der elektrochemischen Reaktion seitens der Kathode verringert, was zu einem Potentialverlust führt.

Nach dem Umschaltprozess wird in Minute 45 ersichtlich, dass der Wechsel zwischen Sauerstoff- und Luftbetrieb zu einem Spannungseinbruch in Form einer negativen Spitze führt. Es zeigt sich hier, dass die minimale Zellspannung nicht in den kritischen Bereich unter 0,3 V absinkt und somit der Betrieb nicht unterbrochen wird. Nach dieser negativen Spannungsspitze wird innerhalb der Haltedauer von 20 Minuten beobachtet, dass sich die Zellspannungen erholen und sich dem entsprechenden Wert im Luftbetrieb annähern. Auch hier ist zu erkennen, dass der Stack seinen endgültigen Betriebszustand für die Stackstrom Variationen von 30 A und 120 A innerhalb der Haltedauer nicht vollständig erreicht hat. Es zeigt sich jedoch für die Stromstärke von 200 A ein stabiler Verlauf innerhalb der Zellspannungen während und nach dem Umschaltprozess.

Das Verhalten der hier beobachteten Spannungsverläufe lässt sich auf den Kathodenvolumenstrom zurückführen, da dieser den Feuchtehaushalt der Zellen mit beeinflusst. Gleich zum Beginn des Umschaltprozesses stellt sich der geforderte Sauerstoffvolumenstrom für den Luftbetrieb ein. Erst danach nimmt der Stickstoffvolumenstrom über die fünfminütige Umschaltdauer zu und lässt somit den gesamten Kathodenvolumenstrom ansteigen. Dies zeigt sich wiederum in der relativen Feuchte, die während des Umschaltprozesses um nahezu 100 Prozentpunkte zunimmt und

im Anschluss auf eine relative Feuchte von 100 % bis 150 % absinkt. Auffällig bei dieser Betrachtung sind die Spannungsverläufe der Stackstrom Variation von 30 A und 120 A.

Im Umschaltprozess mit einer Stackstrom Variation von 30 A wird anhand der fluktuierenden minimalen Zellspannung und der stark erhöhten relativen Feuchte ersichtlich, dass während der Zunahme des Stickstoffvolumenstroms Wasser innerhalb der Zellen auskondensiert. Abbildung 39 visualisiert die Positionen der minimalen und maximalen Zellspannung innerhalb des Stacks. Anhand dieser Darstellung ist eine Korrelation zwischen der fluktuierenden minimalen Zellspannung für die 30 A Variation und der Position der min. und max. Zellspannung festzustellen. Dies weist darauf hin, dass das Kondensat innerhalb des Stacks durch den Kathodenvolumenstrom in Bewegung ist und somit vermehrt Zellen am Stackanfang und –ende belastet. Der weitere Verlauf der Zellspannungen zeigt keinen vollständig stabilisierten Betriebszustand. Zwar reduzieren sich die Differenzen zwischen maximaler und minimaler Zellspannung auf ein Minimum, jedoch ergeben sich vermehrt geringe Spannungssprünge. Dies findet ebenfalls seinen Ausdruck in der Position der min. und max. Zellspannung, die zum Beginn der Haltedauer stark variiert und sich mit zunehmender Zeit auf dem Anfangsbereich des Stacks stabilisiert.

Stellt man hierzu die Verläufe der Spannungen der Stackstrom Variation von 120 A gegenüber, zeigt sich zwar keine fluktuierende minimale Zellspannung, jedoch ein vergleichbares instabiles Verhalten wie es bei dem Umschaltprozess für 30 A zu beobachten ist. Bemerkenswert für den Versuch bei 120 A ist, dass durch die Bildung von Kondensationswasser die minimale und maximale Zellspannungsposition zwischen dem Anfang und Ende des Stacks ebenfalls während der Sauerstoff- Luftumschaltung oszilliert. Allerdings zeigt sich innerhalb der Haltedauer, bis auf einen geringen Spannungseinbruch über den gesamten Stack, ein stabiles Verhalten, dass von geringen Unregelmäßigkeiten geprägt ist.

Im Vergleich der Umschaltprozesse Luft- / Sauerstoffbetrieb und Sauerstoff- / Luftbetrieb zeigt sich, dass das System mehr Stabilität aufweist wenn in den Sauerstoffbetrieb gewechselt wird. Dagegen machen sich bei der Umschaltung in den Luftbetrieb kritische Zustände für den zuverlässigen und stabilen Betrieb des Brennstoffzellensystems bemerkbar. Obwohl es bei diesen Versuchen zu keinem Systemausfall kam, werden die hier aufgezeichneten Spannungseinbrüche und –Verläufe als Anzeichen für betriebskritische Zustände gewertet. Somit werden im weiteren Verlauf diese Betriebsbereiche explizite untersucht.

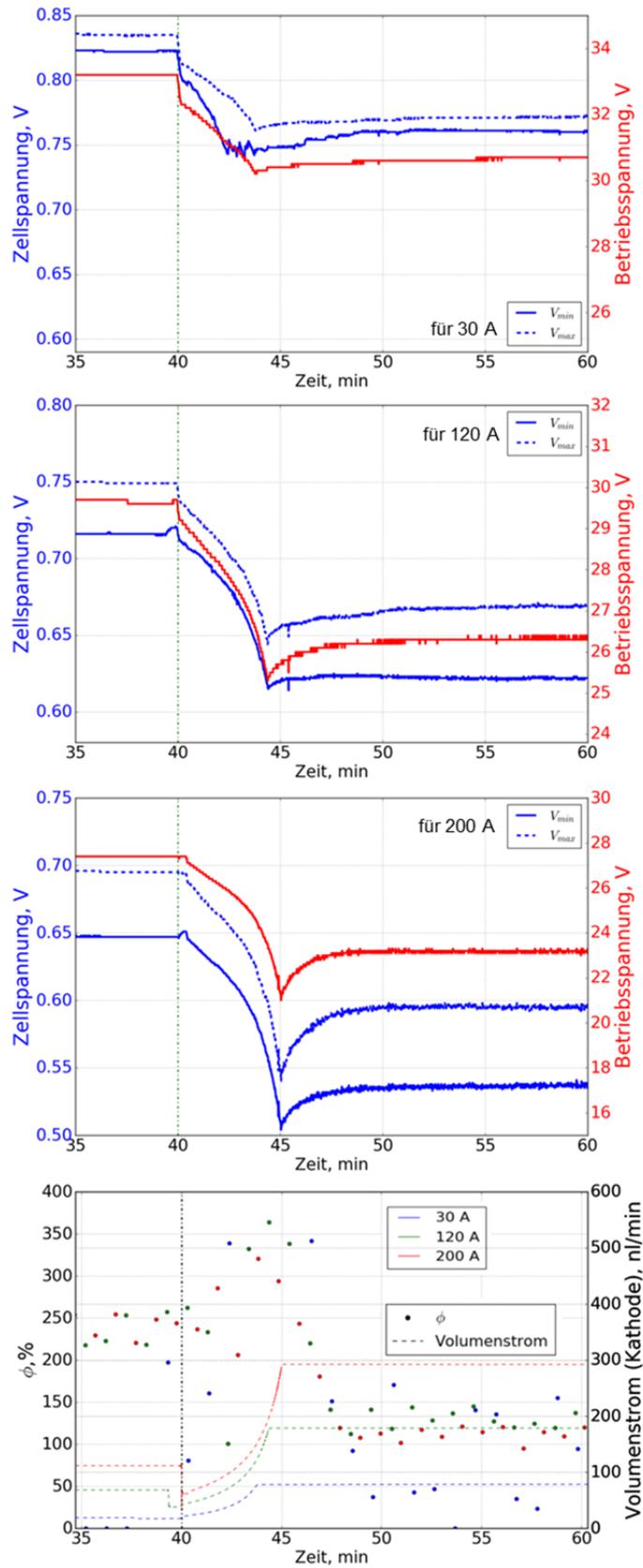


Abbildung 38: Verlauf von Stack- + Zellspannung, Volumenstrom, relative Feuchte bei einer Sauerstoff-Luft Umschaltung von 5 min für 30 A, 120 A, 200 A.

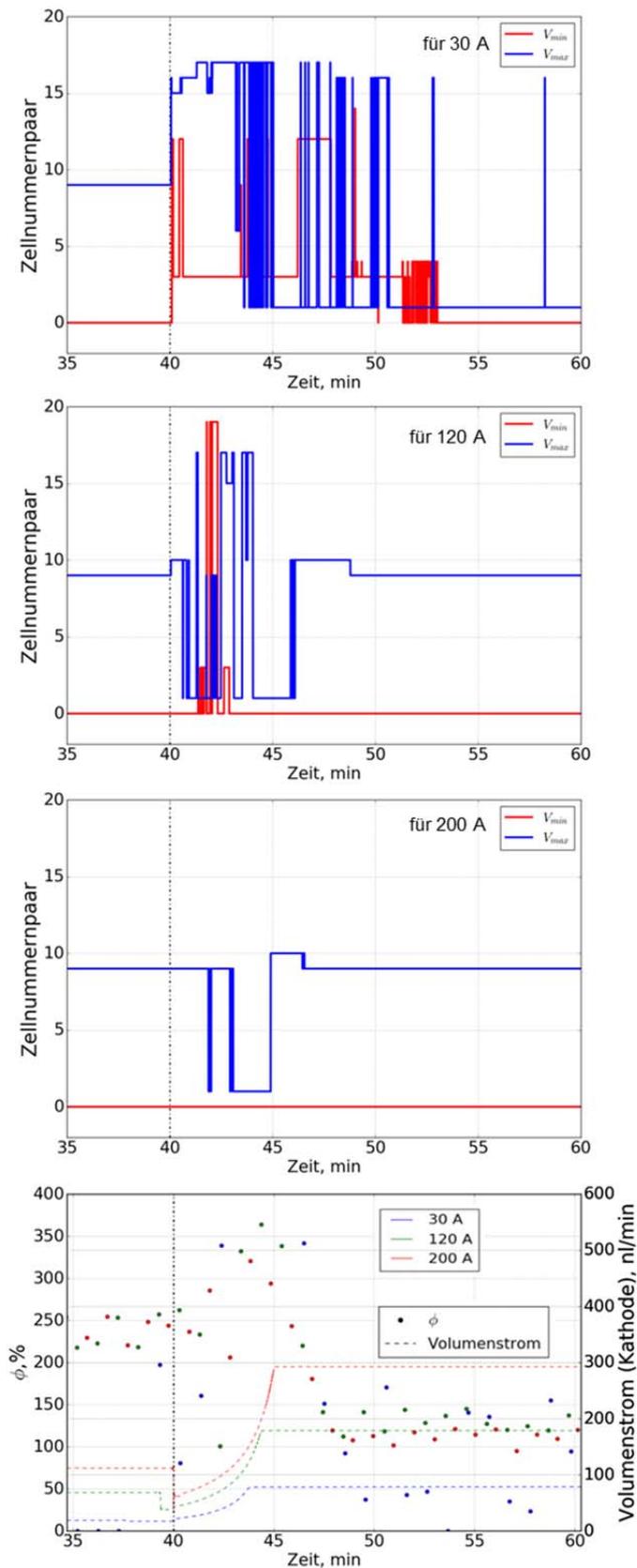


Abbildung 39: Zellnummernpaar der min. und max. Zellspannung gegenüber des Volumenstroms und der relativen Feuchte bei einer Luft - Sauerstoff Umschaltung von 5 min für 30 A, 120 A, 200 A.

Mit dem Vergleich (Abbildung 40) zwischen der Performance aus dem statischen Luftbetrieb und dem Betrieb nach der Sauerstoff- / Luftumschaltung wird ersichtlich, dass der Umschaltprozess keinerlei Einfluss auf die Stack-Performance hat, wenn in den Luftbetrieb gewechselt wird.

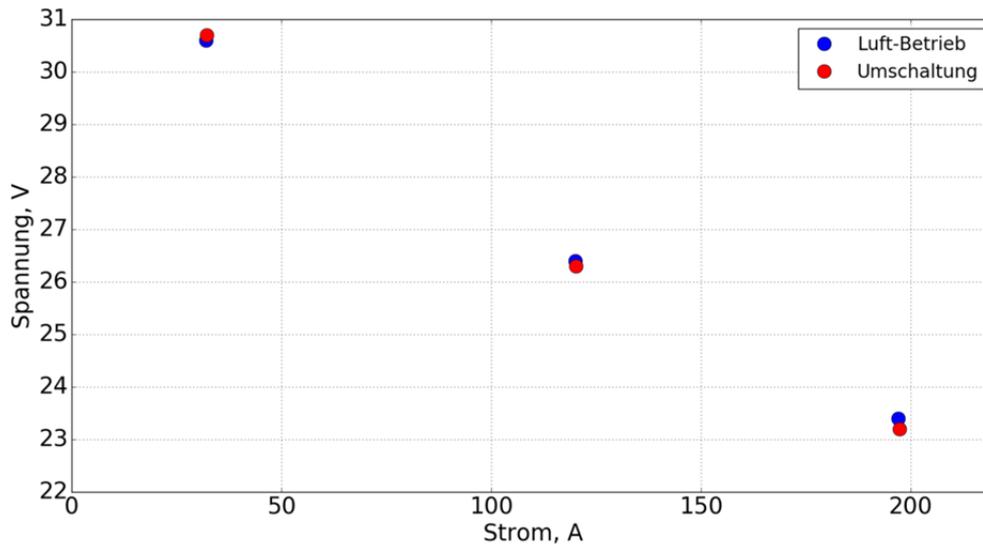


Abbildung 40: Vergleich der Stack-Performance zwischen statischen Luftbetrieb und Umschaltprozess.

AP 3.1.2 Untersuchungskategorie 3:

Verhalten bei schnellen passiven Kaltstarts und dynamische Effekte

In diesem ersten Untersuchungsschwerpunkt soll zunächst das Betriebsverhalten der Systeme im Sauerstoffbetrieb bei Temperaturen unter 0°C charakterisiert werden. Im Detail sollen die Zusammenhänge zwischen der Starttemperatur und das Verhalten des Stacks experimentell untersucht werden, um Aussagen über die Performance und Stabilität treffen zu können.

a) Durchführung der experimentellen Arbeiten zur Untersuchung potenziell kritischer Zustände

Das nachfolgende Diagramm in Abbildung 41 erklärt die Abläufe bei einem gezielten Kaltstartvorgang.

Kaltstartvorgang

Zuerst wird das Brennstoffzellensystem ausgeschaltet und der Stack bis zu einer Temperatur von ca. 40°C abgekühlt. Bei einer Spülprozedur wird der Stack zuerst mit dem vom Hersteller definierten Massenstrom gespült; mit Stickstoff auf Kathodenseite und Wasserstoff auf Anodenseite. Danach wird der Brennstoffzellenstack bis zur gewünschten Kaltstarttemperatur abgekühlt und bei dieser Temperatur für ca. 4 Stunden gelagert. Das Kriterium für die Abkühlung ist, dass die Temperaturdifferenz zwischen Kühlmittleingang

und Kühlmittelausgang weniger als 0,1 K beträgt. Die Kaltstartvorgänge werden mit (reinem) Sauerstoff auf Kathodenseite durchgeführt.

Der Kaltstart erfolgt im spannungsgeführten Modus im Sauerstoffbetrieb. Bei jedem Kaltstart werden die zu untersuchenden Betriebsparameter (z.B. Starttemperatur, Zellpotential, Bypass-Durchfluss und Kühlmittelfluss) definiert eingestellt. Der Kaltstartvorgang ist beendet, wenn die Betriebstemperatur des Brennstoffzellenstacks die Werksangaben erreicht hat. Hierbei ist es hinsichtlich der Luftfahrtanwendungen für den Verbundpartner (Airbus Operations GmbH) wichtig zu ermitteln, wie lange der Brennstoffzellenstack benötigt, um 60% seiner Nennleistung im stabilen Betrieb bereitzustellen.

Nach dem Kaltstartvorgang wird die Brennstoffzelle 30 Minuten beim 100 A (ca. 50 % Nennleistung) und Betriebsparametern nach Werksvorgaben betrieben, der Wasserhaushalt stabilisiert sich in dieser Zeit. Es folgt eine Elektrochemische Impedanz Spektroskopie (EIS) Messung im Referenzpunkt ($I = 100 \text{ A}$). Danach wird eine Polarisationskurve im Sauerstoffbetrieb aufgenommen. Diese kann mit anderen Polarisationskurven nach dem Kaltstart verglichen werden und lässt Rückschlüsse auf die Degradation zu. Das System wird abgeschaltet.

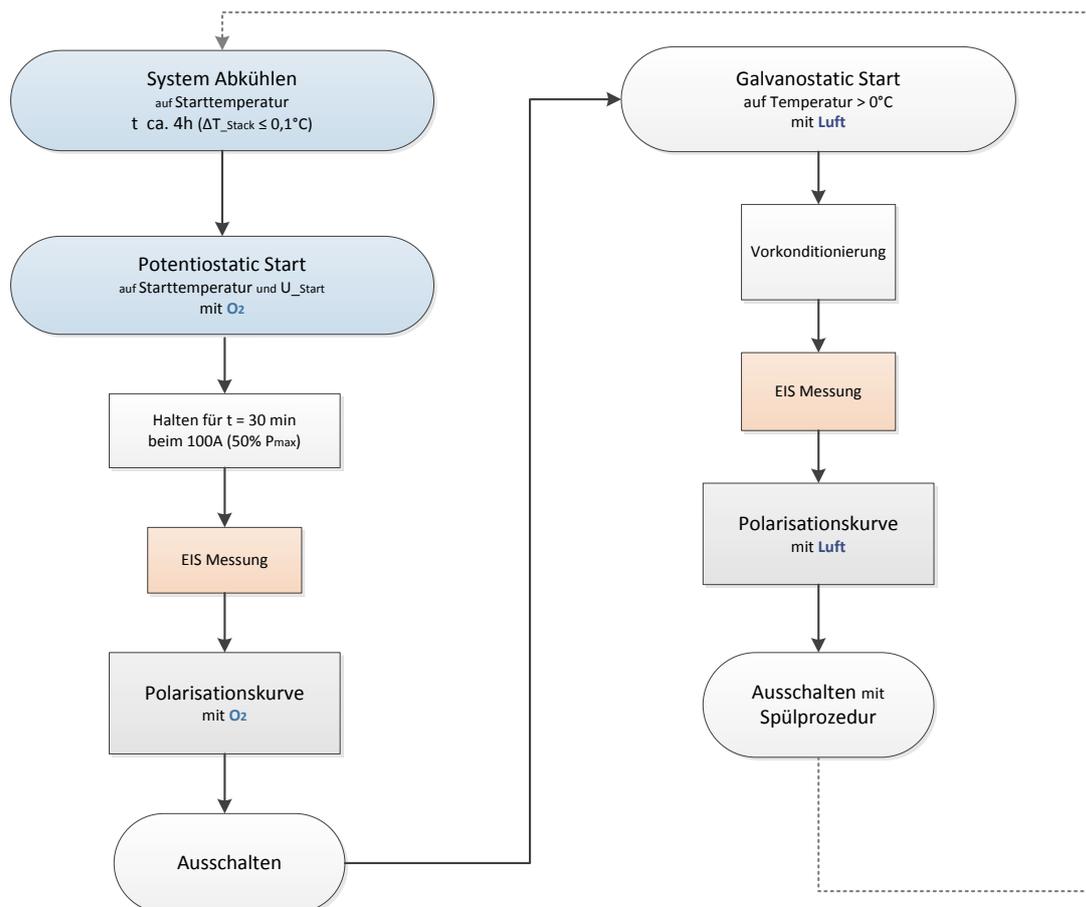


Abbildung 41: Ablaufdiagramm der Untersuchungen eines Kaltstartvorgangs.

Das Brennstoffzellensystem wird im stromgeführten Modus im Luftbetrieb gestartet. Die Temperatur im Kühlkreislauf wird dafür auf 50°C geregelt, dies ist die optimale

Betriebstemperatur bei niedrigen Lasten. Dann erfolgt die Vorkonditionierung. Es folgt eine EIS-Messung im Referenzpunkt. Es wird erneut eine Polarisationskurve aufgenommen.

Durch den Vergleich mit anderen Polarisationskurven kann festgestellt werden ob die gemessene Degradation nach dem Kaltstart reversibel oder irreversibel ist. Danach wird das System abgeschaltet und die Freeze-Prozedur (Spülen der Kathode mit N₂ und der Anode mit H₂) wird durchgeführt.

Für die Kaltstartversuche konnte kein DI-Wasser als Kühlmittel verwendet werden. Das gefrierende Wasser hätte Schäden am HD4-System und an den Komponenten des Teststandes verursachen können. Darum wurde der Kühlkreislauf des BeZel-Teststandes mit Glysantin[®]-FC von BASF befüllt. Der Gefrierpunkt dieses Kühlmittels liegt bei -36°C. Das Produkt wurde speziell für den Einsatz in Brennstoffzellen entwickelt, die Leitfähigkeit beträgt bei 25°C ca. 1.3 µS/cm.

Spülprozedur

Die Brennstoffzelle wird vor einem Kaltstart von Raumtemperatur auf die gewünschte Starttemperatur abgekühlt. Das flüssige Wasser muss vor dieser Abkühlung aus der Brennstoffzelle entfernt werden. Für diesen Vorgang wurde eine spezielle Spülprozedur entwickelt „Freeze-Preparation“. Der Controller des HD4-Systems beinhaltet ab Werk eine „Freeze-Preparation“, das Brennstoffzellsystem wird dabei auf der Anode mit Wasserstoff und auf der Kathode mit Stickstoff gespült. Durch diese Spülprozedur werden die MEA („Membrane-Electrode-Assembly“) der Brennstoffzelle getrocknet. In den trockenen Zellen kann sich nun kein Eis bilden, dieses würde die MEA schädigen und den Kaltstart durch eine Verminderung der aktiven Zellfläche behindern.

Aufgrund der Modifizierung und der Integration des HD4-Brennstoffzellensystems in den BeZel-Teststand ist die „Freeze-Preparation“ von Hydrogenics nicht mehr einsetzbar, sodass im Vorfeld der Kaltstart-Versuchskampagne eine angepasste Stack Spülprozedur entwickelt und integriert werden musste. Mit dieser Lösung ist es nun möglich, das Kathodenvolumen der Brennstoffzelle definiert mit Stickstoff zu spülen. Der Volumenstrom, die Spüldauer und das Spülmedium kann dabei frei gewählt werden.

Das Verfahrensschema der hier eingesetzten Stack-Spülprozedur ist in Abbildung 42 zu sehen. Zum Beginn des Spülprozesses werden zeitgleich das „H₂-Supply Ventil“, das „Purge Ventil“ im Anodenstrang geöffnet und der geforderte kathodenseitige Volumenstrom über den Stickstoff Massenflussregler (N₂-MFC) eingestellt. Anhand des Nachdruckreglers am Eingang der Stack Anode wird der H₂-Volumenstrom in Abhängigkeit des Kathodeneingang-Druckes (Pilotleitung) mechanisch gesteuert. Somit wird hier die Stack-Spülprozedur ausschließlich über den Stickstoffvolumenstrom und die Dauer des Spülprozesses bestimmt.

Tabelle 7 zeigt die untersuchten Parameter mit der die Kaltstart-Fähigkeit eines BZ-Systems im Sauerstoffbetrieb bewertet werden kann. Mit diesen Parametern können auch potenziell kritische Zustände erkannt werden.

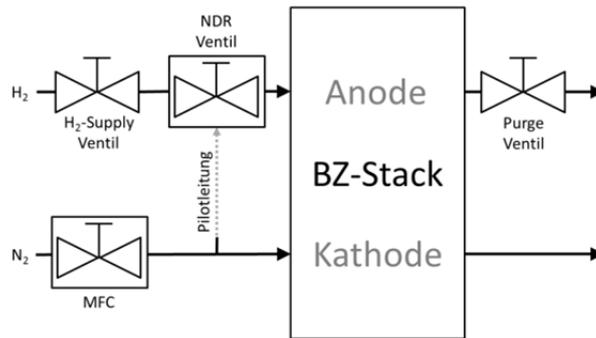


Abbildung 42: Verfahrenstechnische Skizze des Anoden und Kathoden Spülprozess.

Tabelle 7: Betriebsparameter der Versuchsreihen zur Untersuchung potenziell kritischer Zustände im Sauerstoffbetrieb des Brennstoffzellensystems (HD4) bei Temperaturen unter 0°C.

Variation der Betriebstemperatur	
Kathodengas	Sauerstoff
Stöchiometrie (λ)	4
Startspannung [V]	25,5 (jeweilige maximale Last)
Starttemperatur (T_{KM}) [°C]	-20 bis 20

b) Wissenschaftliche Auswertung der experimentellen Untersuchungen

Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen bei Airbus im zivilen Flugzeugbau verwendet werden. Das Brennstoffzellensystem soll als Hilfstriebwerk (englisch „auxiliary power unit“, APU) oder Notstromversorgung genutzt werden.

Diese Anwendungen müssen bei Temperaturen unter 0°C funktionieren. Die Anforderung an den Kaltstart ist, dass 60 % der nominalen Leistung ($P_{60\% HD4} = 2,4 \text{ kW}$) der BZ so schnell wie möglich erreicht werden. Die Zeitspanne bis zum Erreichen einer Leistung von 2,4 kW wird deswegen als Kaltstart definiert. Die Parameter der Freeze-Vorbereitung-Prozedur und der Startprozedur beeinflussen den Kaltstart erheblich.

Es wurden mehrere Kaltstarts mit einer Stack Startspannung von 25,5 V (d.h. 0,6375 V/Zelle) bei verschiedenen Temperaturen von ca. -3°C bis ca. -20°C durchgeführt. Das HD4-System soll laut Hydrogenics nicht bei Stromstärken von über 200 A betrieben werden. Die Spannung von 25,5 V entspricht maximal einer nominalen Stromstärke von 200 A, dies wurde in vorangegangenen Versuchen bei normalem Betrieb festgestellt.

Im folgenden Diagramm (Abbildung 43) ist der Verlauf eines Kaltstarts bei einer Temperatur von -7°C dargestellt. Wie man in Abbildung 43 sehen kann, ist die Temperatur am Kühlmittel-Eingang immer unter 0°C. Deswegen ist ein zuverlässiger Kaltstart mit dem Anfangs geplanten Kühlmittelkreislauf unmöglich. Im nächsten Arbeitspaket wurde eine Lösung für dieses Problem entwickelt und umgesetzt.

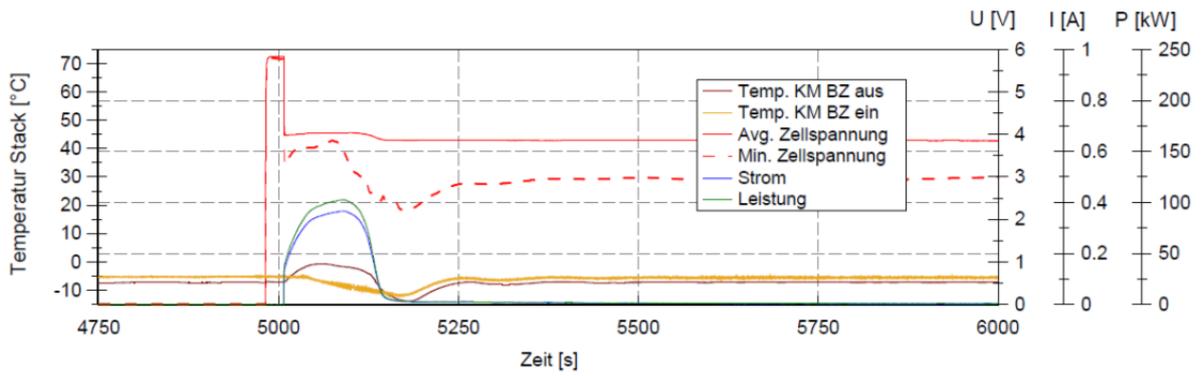


Abbildung 43: Kaltstart bei einer Temperatur oberhalb von -7°C mit einer Startspannung von $0,6375\text{ V/Zelle}$.

AP 3.1.3: Entwicklung, Verifizierung und Validierung eines Simulationsmodells zur Beschreibung degradationsrelevanter Betriebsparameter

3.1.3 a) Entwicklung eines verfahrenstechnischen Simulationsmodells auf Systemebene

Unter Verwendung der Modellierungssprache Modelica® wurde ein Modell des NT-PEM-Systems und der Peripherie des Teststands erstellt, das dynamische Prozesse zu beschreiben vermag. Von Interesse ist insbesondere der Wasserhaushalt, somit das thermische Verhalten, das Verhalten bei Änderung der Zusammensetzung des Kathodengases, Degradationsprozesse, sowie das Verhalten bei tiefen Temperaturen. Abzubilden ist das also dynamische Verhalten mit Zeitkonstanten im Bereich einiger Sekunden bis hin zum Langzeitverhalten über viele Betriebsstunden. Für die Untersuchung von Degradationsprozessen sind insbesondere auch Start- und Stopp-Prozeduren von Interesse. Nicht abgedeckt werden sollen schnelle dynamische Effekte im Zeitbereich deutlich unter einer Sekunde, wie beispielsweise die Ausbreitung von Druckwellen oder Effekte, die durch die endliche Geschwindigkeit des Ladungstransportes im Elektrolyten hervorgerufen werden.

Das Modell der Brennstoffzelle wird als 1+1-dimensionales Modell angesetzt (vgl. Abbildung 44). Die Diskretisierung erfolgt zunächst entlang der Flowfields, die für diesen Zweck vereinfachend als parallel verlaufende, im Gegenstrom durchflossene, gerade Kanäle angenommen werden. Die Kanäle werden getrennt durch dazwischen liegende Membran-Elektroden-Einheit (MEA). Die MEA wiederum wird im Modell durch fünf Schichten abgebildet: Anode-Diffusionsschicht, Anode-Katalysatorschicht, Membran, Kathode-Katalysatorschicht und Kathode-Diffusionsschicht. Jede Schicht wird als eigenes Modell implementiert. Dadurch ergibt sich eine sehr übersichtliche Modellstruktur und es können Teile des Modells zu einem späteren Zeitpunkt leicht verändert oder ergänzt werden.

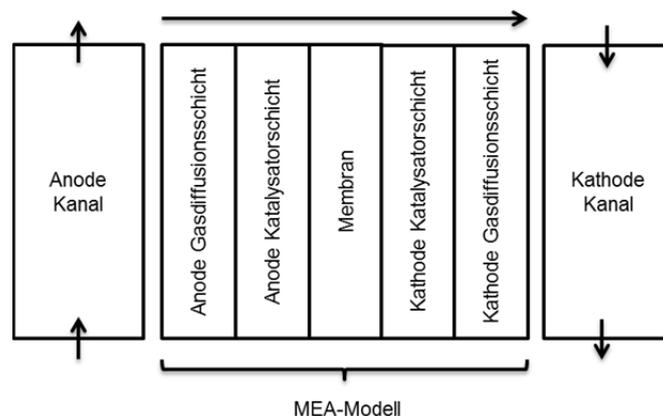


Abbildung 44: Wiederholeinheit des Brennstoffzellenmodells.

Die grafische Repräsentation der Implementierung der MEA ist in Abbildung 45 gezeigt. Das Modell ist so aufgebaut, dass beliebig viele verfahrenstechnisch parallel und elektrisch seriell verschaltete identische Zellen damit modelliert werden können. Auf diese Weise lässt sich

später ein Stack mit vielen Zellen effizient modellieren. Die genannten fünf Schichten sind jeweils als Modellkomponenten erkennbar.

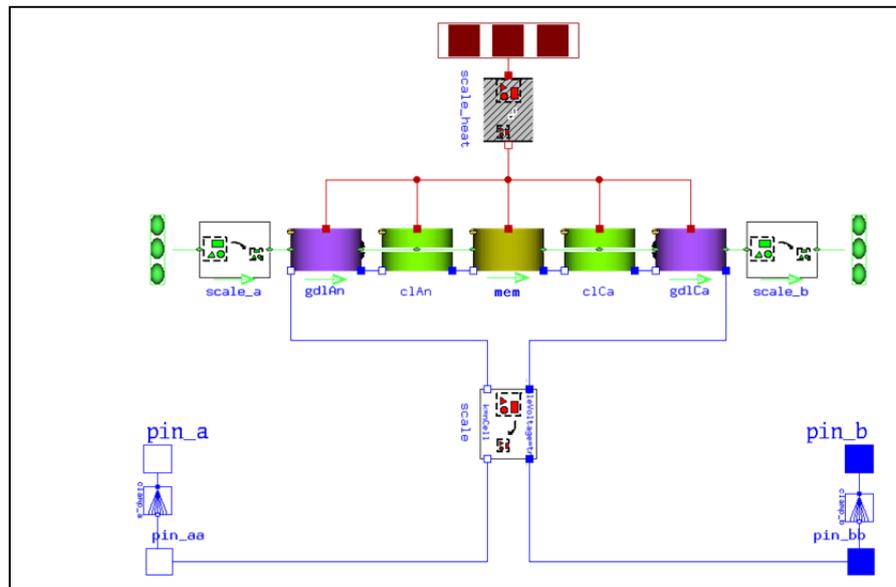


Abbildung 45: Modell der Membran-Elektroden-Einheit.

Die Modelle der Katalysatorschichten sind jeweils als 0-dimensionale Modelle realisiert. Die Modelle der Diffusionsschichten und der Membran sind als 1-dimensionale Modelle in x-Richtung realisiert. Sie enthalten jeweils analytische Lösungen der Diffusionsgleichungen, die jeweils unter vereinfachenden Annahmen abgeleitet wurden (z.B. konstanter Diffusionskoeffizient). Jede der Komponenten ist im Zellmodell bei Beibehaltung der Schnittstellen austauschbar. Dadurch können relativ einfach Zellmodelle erzeugt werden, die weitere physikalische Prozesse, z.B. Degradation, Wasseragglomeration, Eisbildung, berücksichtigen. Der Anschluss des Modells der MEA an die Modelle der Gaskanäle ist im Modell der Brennstoffzelle in Abbildung 46 gezeigt.

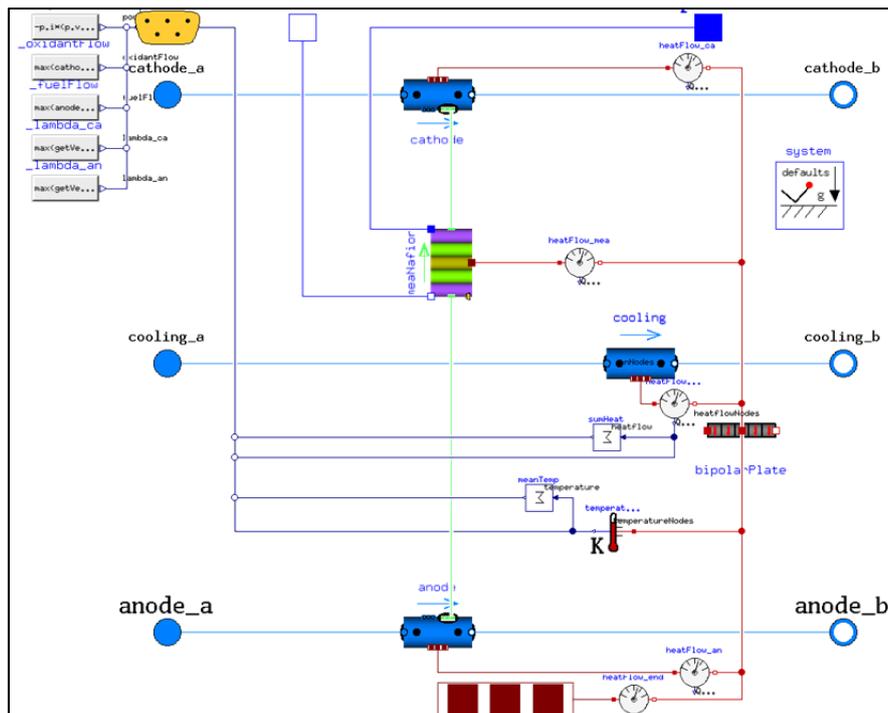


Abbildung 46: Modell der Brennstoffzelle.

Die Kanäle werden durch leicht modifizierte DynamicPipe-Modelle aus der Standardbibliothek abgebildet. Diese Modifikationen sind eine angepasste Parametrisierung und die Ergänzung von Schnittstellen für den diffusiven Stofftransport durch die Rohrwand. Die Bipolarplatte wird durch eine in Strömungsrichtung diskretisierte Wärmekapazität abgebildet. Diese steht im thermischen Kontakt sowohl mit den Gaskanälen, als auch mit dem Kühlmittelkanal. Das Modell der Bipolarplatte unterstützt auch den Wärmetransport in Längsrichtung (parallel zum Flowfield), so dass damit die thermische Kopplung des in Strömungsrichtung diskretisierten Zellmodells realisiert wird. Die Strömung in den Gas- und Kühlmittelkanälen kann laminar angenommen werden. Dadurch vereinfachen sich die Gleichungen für den Druckverlust und den konvektiven Wärmeübergang deutlich gegenüber dem allgemeinen Fall, was sich positiv auf die Rechengeschwindigkeit und die Stabilität des Gesamtmodells auswirkt. Da Modell des Brennstoffzellenstacks ist in Abbildung 47 gezeigt. Es besteht aus dem Zellmodell, den durch diskretisierte Wärmekapazitäten modellierten Endplatten, sowie den durch 0-dimensionale Speichervolumina modellierten Manifolds für Anodengas, Kathodengas und Kühlmedium. Bei diesem Modell wird angenommen, dass sich alle Zellen identisch verhalten, somit also nur eine einziger simuliert werden muss.

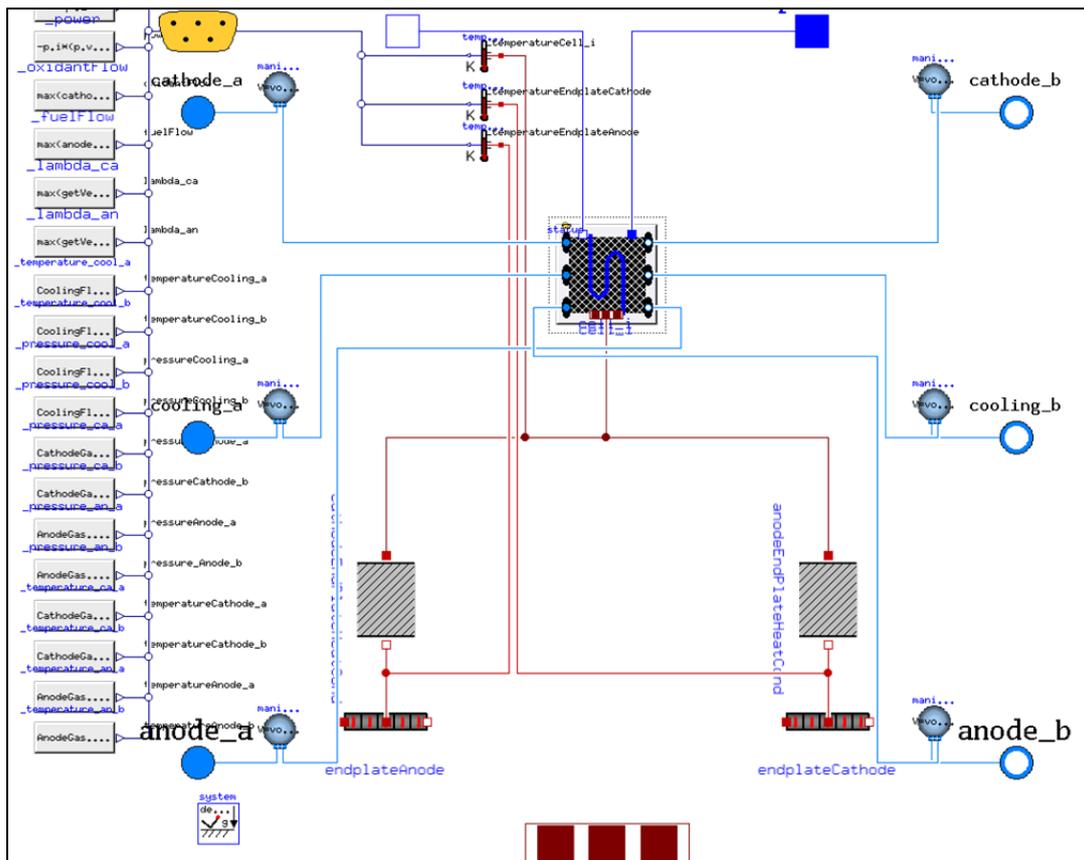


Abbildung 47: Modell des Brennstoffzellenstacks.

Das Modell des Stacks wird in ein Gesamtsystem integriert, um damit Testrechnungen durchführen zu können. Die Peripherie besteht aus einem trivialen Modell des Blowers (bzw. Massflow Controllers), der Wasserstoffversorgung mit dem Purgeventil und dem Kühlkreislauf. Der Stack wird anodenseitig im Dead-End-Modus betrieben. Als wichtige Komponenten kommen Controller für das Purgen, den Blower, den Kühlkreis, die Wasserstoff-Druckregelung und die Rezirkulationspumpe hinzu. Die Parametrierung des Testmodells erfolgt zunächst anhand der bekannten geometrischen und betriebstechnischen Daten des Hydrogenics XR12-Systems.

Mit dem oben beschriebenen Systemmodell wurden zunächst erfolgreiche Testläufe durchgeführt. Zudem wurden Testrechnungen bezüglich der kathodenseitigen Umschaltung von Luft- auf Sauerstoffbetrieb durchgeführt. Hierfür wurde das Modell geringfügig modifiziert, insbesondere wurden die Zustandsgleichungen der idealen Gase mit konstanter Wärmekapazität simuliert. Die Umschaltung wird im Testmodell dadurch realisiert, dass die Gaszusammensetzung der Kathodengasquelle während der Simulation geändert wird. Es zeigt sich, dass das schnelle Umschalten auf reinen Sauerstoffbetrieb numerisch keine Schwierigkeiten verursacht. In Abbildung 48 sind Ergebnisse dieser Simulation dargestellt. In diesem Szenario wird der Stack konstant mit 300 A betrieben. Zum Zeitpunkt $t = 80$ s wird unmittelbar am Stackeingang von Luft- auf Sauerstoffbetrieb umgeschaltet. Gleichzeitig wird der kathodenseitige Volumenstrom reduziert, so dass das stöchiometrische Verhältnis konstant bleibt. In Abbildung 48 links ist der zeitliche Verlauf der Sauerstoffkonzentration im

1., 4. und 8. (letzten) kathodenseitigen Kontrollvolumen des diskretisierten Kathodenkanals aufgetragen. Zu erkennen ist, dass im ersten Kontrollvolumen der Sauerstoffgehalt sofort steil ansteigt, wobei gleichzeitig der Gesamtmassenfluss schnell abfällt. In den weiter stromabwärts liegenden Kontrollvolumina tritt der Anstieg erwartungsgemäß mit einer geringen Zeitverzögerung auf. Im letzten Kontrollvolumen sinkt der Sauerstoffgehalt sogar zunächst ab (bis auf ca. 5 %), bevor er dann wieder ansteigt. Die Ursache liegt darin, dass der Massenstrom in den Kanälen sehr viel schneller abfällt als frisches Gas mit hohem Sauerstoffanteil nachgeliefert wird. Es befindet sich somit insbesondere im stromabwärts liegenden Bereich der Kanäle noch ein Gasgemisch mit hohem Stickstoffanteil, so dass dort Sauerstoffverarmung auftreten könnte. Zu bemerken ist allerdings, dass hier mit einem idealen Gas gerechnet wurde, obwohl beim Sauerstoffbetrieb ein hoher Wassergehalt im Kathodengas auftritt. Ein Teil dieses Wassers kondensiert, was die Verhältnisse stark beeinflusst. Die Implementierung eines Zweiphasenmodells ist somit angezeigt.

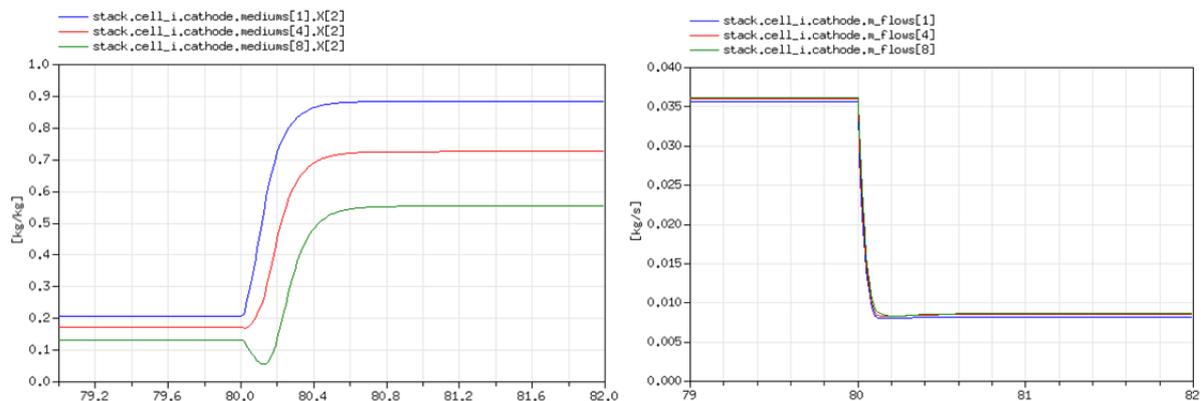


Abbildung 48: Verlauf der Sauerstoffkonzentration beim Umschalten von Luft auf Sauerstoffbetrieb (links); Verlauf des Massenflusses im Kathodenkanal beim Umschalten von Luft auf Sauerstoffbetrieb (rechts) zum Zeitpunkt $t = 80$ s (Stackstrom $I = 300$ A).

3.1.3. b) Verifizierung, Parameteridentifikation und Validierung des verfahrenstechnischen Simulationsmodells auf Systemebene und ggf. Anpassung/Optimierung

Das verfahrenstechnische Systemmodell (Modellversion 1) wurde mit Ergebnissen aus den Messungen verglichen. Dafür wurde zunächst die Strom/Spannungskennlinie (Polarisationskurve) ausgewählt. Diese wurden mit den simulierten Daten verglichen. Um bei der Simulation vergleichbare Werte zu erhalten, wurde eine ähnliche Vorkonditionierung wie bei den Messungen durchgeführt. Allerdings wurden Teile der Prozedur, die keinen Einfluss auf die simulierten Ergebnisse haben, weggelassen um Rechenzeit einzusparen. Die Prozeduren sind in Abbildung 49 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass bei der Simulation 7500 Sekunden ausreichen, während beim Experiment rund 11000 Sekunden Messzeit benötigt werden.

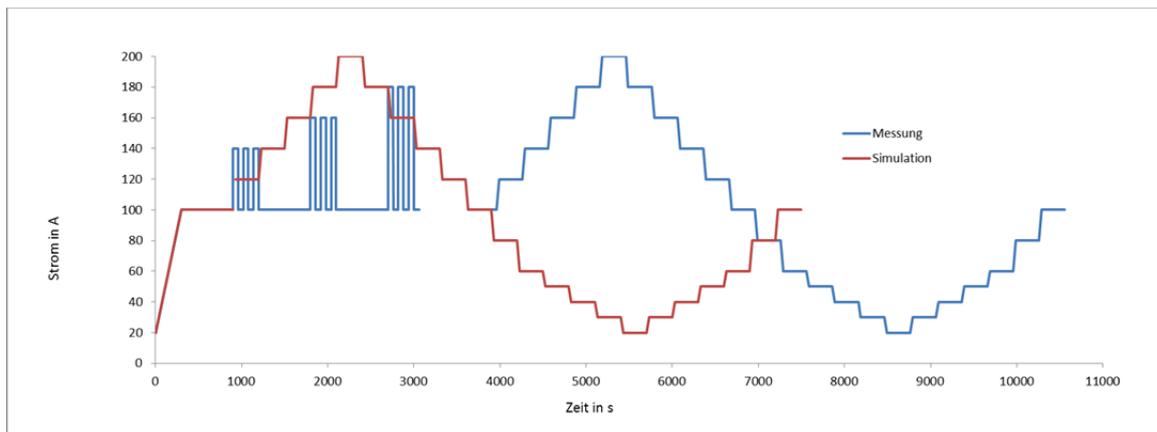


Abbildung 49: Prozeduren zur Polarisationskurvenmessung in Experiment und Simulation.

Der Vergleich der Messungen mit den simulierten Werten in Abbildung 50 ergab zunächst deutliche Abweichungen. Es zeigt sich, dass die simulierte Polarisationslinie deutlich zu hoch gegenüber der gemessenen liegt. Eine Angleichung der simulierten Kurve ist möglich, indem Modellparameter variiert werden (Parameteridentifikation). Hierfür werden Parameter herangezogen, die einen wesentlichen Einfluss auf die Zellspannung haben, im System aber nicht messtechnisch bestimmt werden können. Ausgewählt wurden nach Testrechnungen die drei Parameter Austauschstromdichte der Kathodenreaktion ($j_{0,Ca}$), Transferkoeffizient der Kathodenreaktion (α_{Ca}) und spezifischer ohmscher Widerstand der Kontaktflächen ($ASR_{contact}$). Als Zielgröße der Parameteridentifikation wird das Minimum der Summe der Fehlerquadrate von gemessener und simulierter Polarisationskurve gewählt. Zur Durchführung wird das Simplexverfahren der nichtlinearen Optimierung nach Nelder und Mead verwendet. Dieses Verfahren ist allerdings nur für Optimierungsprobleme ohne Nebenbedingungen geeignet. Da alle gesuchten Parameter größer Null sind und außerdem die Wertebereiche sehr unterschiedlich sind, wird eine Parametertransformation verwendet:

$$\begin{aligned}
 X_1 &:= s_1 \sqrt{j_{0,Ca}} \\
 X_2 &:= s_2 \sqrt{\alpha_{Ca}} \\
 X_3 &:= s_3 \sqrt{ASR_{contact}} \\
 s &= [100 \ 100 \ 1e6]
 \end{aligned}$$

Die Rücktransformation erfolgt entsprechend:

$$\begin{aligned}
 j_{0,Ca} &:= \left(\frac{X_1}{s_1}\right)^2 \\
 \alpha_{Ca} &:= \left(\frac{X_2}{s_2}\right)^2 \\
 ASR_{contact} &:= \left(\frac{X_3}{s_3}\right)^2
 \end{aligned}$$

Der Algorithmus nach Nelder und Mead steht im Open Source Softwarepaket octave zur Verfügung. Somit wird octave zur Parameteridentifikation genutzt, während bei jeder Auswertung der Zielfunktion jeweils eine in Modelica implementierte Simulation durchgeführt

wird. Aus dem Ergebnis der Simulation entsprechend Abbildung 49 wird eine Polarisationskurve bestimmt und diese mit der messtechnisch ermittelten verglichen. Das Ergebnis der Parameteridentifikation ist in Abbildung 51 dargestellt. Die gemessene und die simulierte Polarisationslinie liegen dicht aufeinander. Allerdings ist zu erkennen, dass im Bereich großer Stromdichten der Fehler der Simulation größer wird. In der gemessenen Kurve ist ein überproportionales Abfallen der Spannung ab etwa 150 A (entsprechend 0.77 A/cm^2) deutlich erkennbar. Dies könnte durch die beginnende Transporthemmung erklärt werden, was im Modell (Modellversion 1) wegen der fehlenden Wasserkondensation nur unzureichend abgebildet wird.

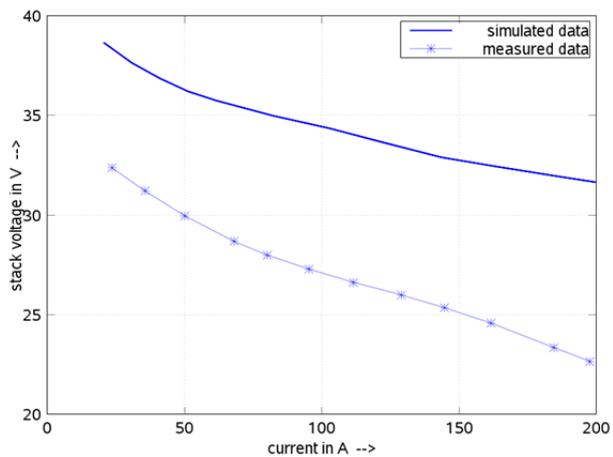


Abbildung 50: Vergleich der experimentell ermittelten Polarisationskurve mit der simulierten vor der Parameteridentifikation.

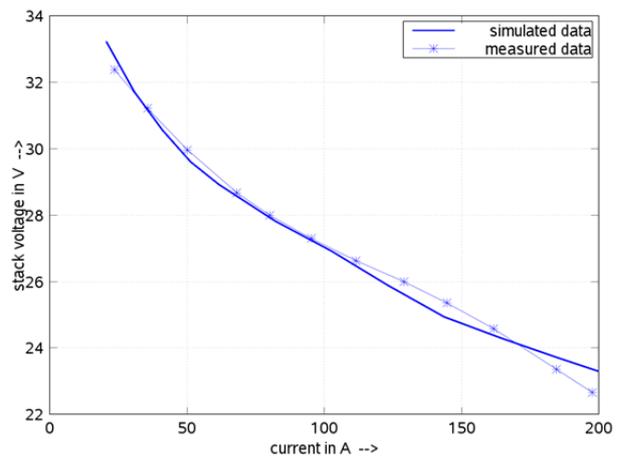


Abbildung 51: Vergleich der experimentell ermittelten Polarisationskurve mit der simulierten nach der Parameteridentifikation.

AP 3.1.4: Zusammenhänge zwischen kritischen Betriebsbedingungen und Degradation/ Stabilität des Brennstoffzellensystems sowie der Auswirkungen auf die Komponentenauswahl und Systemarchitektur

In diesem Arbeitspaket werden auf Basis der erzielten Ergebnisse der Voruntersuchungen bzgl. kritischer Brennstoffzellenzustände in AP 3.1.1, der realisierten experimentellen Arbeiten inkl. deren Auswertung in AP 3.1.2 sowie der Bewertung der Ergebnisse des entwickelten Simulationsmodells in AP 3.1.3 die Zusammenhänge zwischen den (kritischen) Betriebsbedingungen und der Degradation / Stabilität des Brennstoffzellensystems analysiert.

3.1.4 a) Untersuchung und Darstellung der Zusammenhänge zwischen den kritischen Betriebsbedingungen und der Degradation/Stabilität des Brennstoffzellensystems

Auch an dieser Stelle wird eine differenzierte Betrachtung nach den definierten Untersuchungskategorien 1 - 3 entsprechend Abbildung 52 vorgenommen.

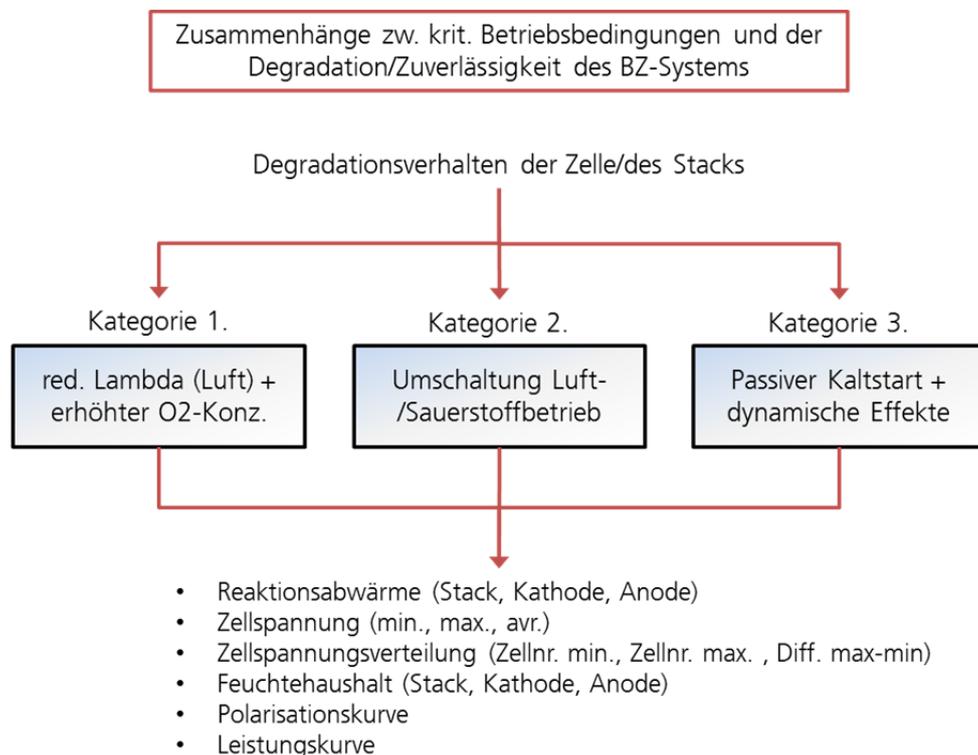


Abbildung 52: Auswertung des Degradationsverhaltens für die Untersuchungskategorien 1 – 3.

Untersuchungskategorie 1: Betrieb mit Luft bei reduzierter Stöchiometrie sowie Betrieb bei erhöhter Sauerstoffkonzentration

Die Auswertung der Ergebnisse aus AP 3.1.2 für den Luft- und Sauerstoffbetrieb hat gezeigt, dass sich gemäß den Erwartungen eine Reduzierung der Stöchiometrie negativ auf die Stack- und Zellspannungen auswirkt und somit die Performance der Brennstoffzelle stark eingeschränkt wird. Der kathodenseitige Sauerstoffmangel minimiert die Betriebsstabilität erheblich. Dies haben auch die Dynamikmessungen im Luftbetrieb gezeigt, bei denen ein

geforderter Lastsprung von 15 % auf 60 % von P_{Nenn} lediglich in 3 Sekunden möglich war (vgl. Abbildung 27). Dabei konnte keine irreversible Degradation der Brennstoffzelle festgestellt werden, die sich durch eine dauerhafte Abnahme der Performance aufgrund von Kohlenstoffoxidation bemerkbar macht.

Die Versuche mit reinem Sauerstoff haben weiterhin gezeigt, dass die maximale Leistung der Brennstoffzelle im Vergleich zum Luftbetrieb von 4,6 kW um ca. 13 % auf 5,2 kW gesteigert werden konnte und die Betriebsstabilität zunahm. So konnte ein instantaner Lastsprung im Sauerstoffbetrieb von 1 % auf 100 % von P_{Nenn} (von 40 W auf 4 kW) durchgeführt werden, ohne dass ein Unterschwingen der Stackspannung durch einen Mangel an Sauerstoff zu beobachten war. Die hohe Sauerstoffkonzentration fördert im Weiteren die Kohlenstoffkorrosion, die Abnahme der Katalysatoroberfläche sowie die Membranausdünnung (vgl. Abbildung 53). Jedoch konnte auch hier keine irreversible Degradation der Brennstoffzelle im Laufe des Testbetirebs festgestellt werden, was z.T. auf die verstärkten Membranen der Brennstoffzelle (für den Sauerstoffbetrieb) zurückzuführen ist.

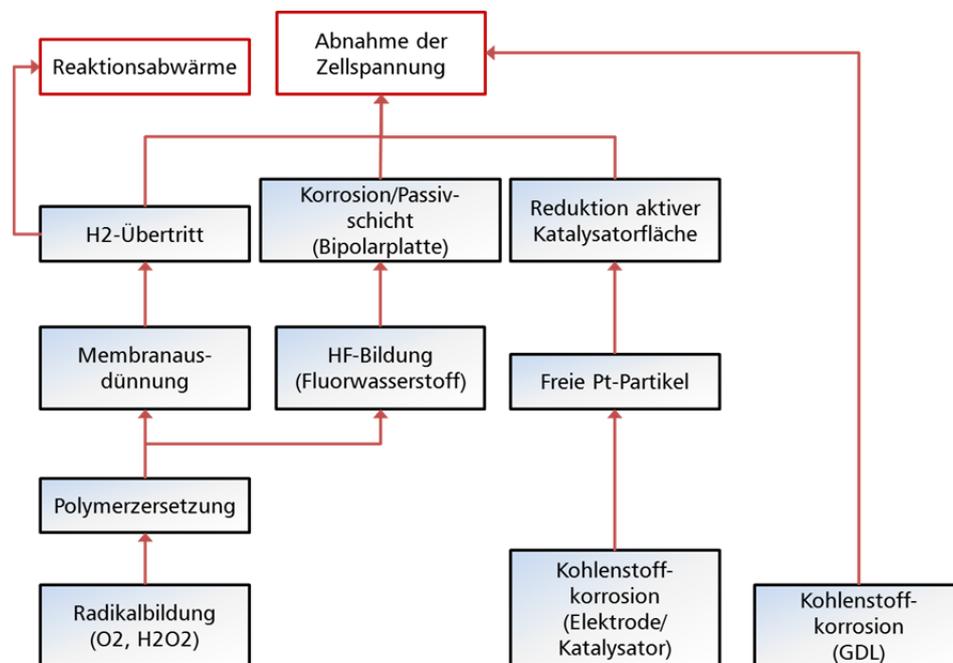


Abbildung 53: Schematische Darstellung des Degradationsverhaltens eines PEM-Brennstoffzellen-Stacks beim kathodenseitigen Betrieb mit erhöhter Sauerstoffkonzentration.

Da das Degradationsverhalten der Brennstoffzelle stark durch das Wassermanagement und insbesondere durch die Membranfeuchte beeinflusst wird, konnte auch bei den Temperatur-Variationsmessungen gezeigt werden, inwiefern sich zu tiefe bzw. zu hohe Betriebstemperaturen negativ auf die Performance der Brennstoffzelle auswirken. Dennoch konnte die Brennstoffzelle über einen Temperaturbereich von ± 10 K ausgehend von der jeweiligen Betriebstemperatur nach Herstellervorgaben stabil betrieben werden und im Weiteren keine irreversible Degradation festgestellt werden.

Untersuchungskategorie 2: Umschaltung zw. Luft-/Sauerstoffbetrieb

Die experimentellen Arbeiten unter AP 3.1.2 zur Untersuchung der kathodenseitigen Umschaltung zwischen dem Luft- und Sauerstoffbetrieb zeigten kein Degradationsverhalten auf, wie es in Abbildung 54 dargestellt ist. Allerdings konnte festgestellt werden, dass sich durch einen Betriebswechsel die Zustandsbedingungen ändern und somit das System Zeit benötigt (ca. 15 Minuten), um eine vergleichbare Performance zum statischen Betrieb zu erreichen. Des Weiteren wird aus der Simulation ersichtlich, dass für niedrige Lastbereiche während der Umschaltphase vom Luft- in den Sauerstoffbetrieb der Sauerstoffpartialdruck kritisch absinkt. Dies hätte eine partielle Sauerstoffverarmung (starvation) zur Folge, die zu Korrosionseffekten an der Kathode führen. Aufgrund des fehlenden Oxidationsmittels wird der Kohlenstoff der Gasdiffusionsschicht an der Reaktionsfläche (Dreiphasenbereich) oxidiert, wodurch die katalytische Oberfläche verringert wird. Durch diese irreversible Degradation wird die Reaktionsfläche der Kathode dauerhaft verringert, womit eine stetige Abnahme der Zellspannung einhergeht (vgl. Abbildung 54). Da diese Verarmung in der Umschaltphase kein dauerhafter Zustand ist, ist eine hohe Anzahl an Umschaltprozessen notwendig, um diesen Effekt messtechnisch zu erfassen.

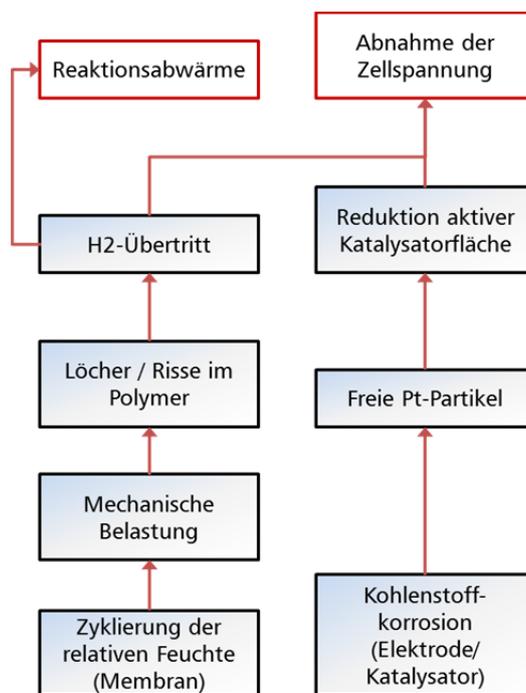


Abbildung 54: Schematische Darstellung des Degradationsverhaltens eines PEM-Brennstoffzellen-Stacks bei der kathodenseitigen Umschaltung zwischen Luft- und Sauerstoffbetrieb.

Untersuchungskategorie 3: Verhalten bei schnellen passiven Kaltstarts und dynamische Effekte

Die Auswertung der Ergebnisse aus AP 3.1.2 für die passiven Kaltstarts hat gezeigt, dass der Start bei einer Temperatur unter 0°C mit dem „großen Kühlkreislauf“ einen kritischen Betriebszustand zur Folge hat.

Die Eisbildung verhindert, dass die Gaszufuhr zu den Reaktionszonen der Brennstoffzelle ermöglicht wird (Verstopfung der Poren), wodurch die Zellspannung einbricht. In Abbildung 55 sind mögliche Degradationsverhalten während eines Kaltstarts mit dem BZ-System dargestellt.

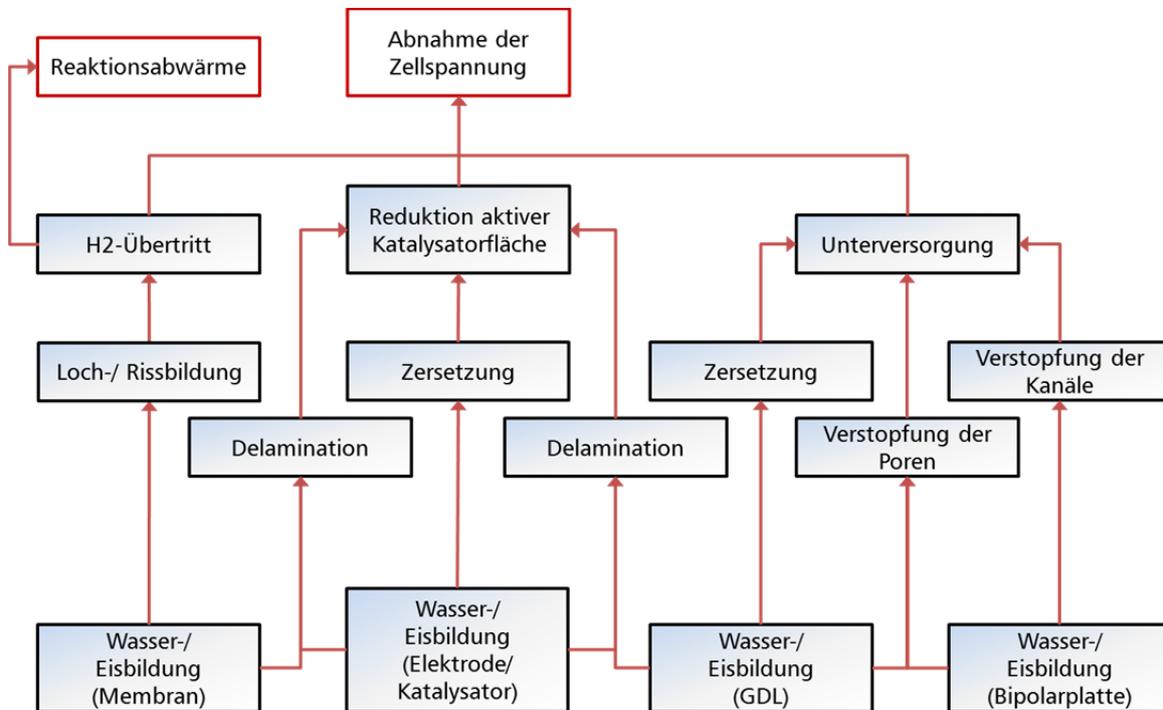


Abbildung 55: Schematische Darstellung des Degradationsverhaltens während des Kaltstartverhaltens eines PEM-Brennstoffzellen-Stacks.

Wie in Abbildung 55 zu sehen kann die Eisbildung während eines Kaltstarts in unterschiedlichen Bereichen der Zellen stattfinden (Membran, Katalysatorschicht, GDL und Bipolarplatten). Die Eisbildung kann die Zufuhr von Gasen zur Membran verhindern und die aktive Katalysatorfläche verringern. Dies führt zu einer Verminderung der Leistung und einer Verschlechterung der Betriebsstabilität des Systems. Das wiederholte Einfrieren und Auftauen des Systems bewirkt aufgrund der Volumenänderung bei der Eisbildung und der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der Zellkomponenten eine irreversible Degradation durch mechanische Beanspruchung (Löcher, Delamination, ...).

Die Untersuchung der schnellen, passiven Kaltstarts zeigt, dass bisher keine irreversible Degradation stattgefunden hat. Dieses Ergebnis ist in Abbildung 78 ersichtlich und wird in AP 3.2.4 erklärt.

3.1.4 b) Analyse der Auswirkungen auf die Komponentenauswahl und die Systemarchitektur

Mit den erarbeiteten Zusammenhängen zwischen den kritischen Betriebsbedingungen und der Degradation/Stabilität des Brennstoffzellensystems soll die folgende Analyse der Komponenten und Subsysteme genutzt werden, um Vorschläge zur optimierten Komponentenauswahl sowie zur Anpassung der verfahrenstechnischen Systemarchitektur für die Systemintegration zu ermöglichen (vgl. Abbildung 56).

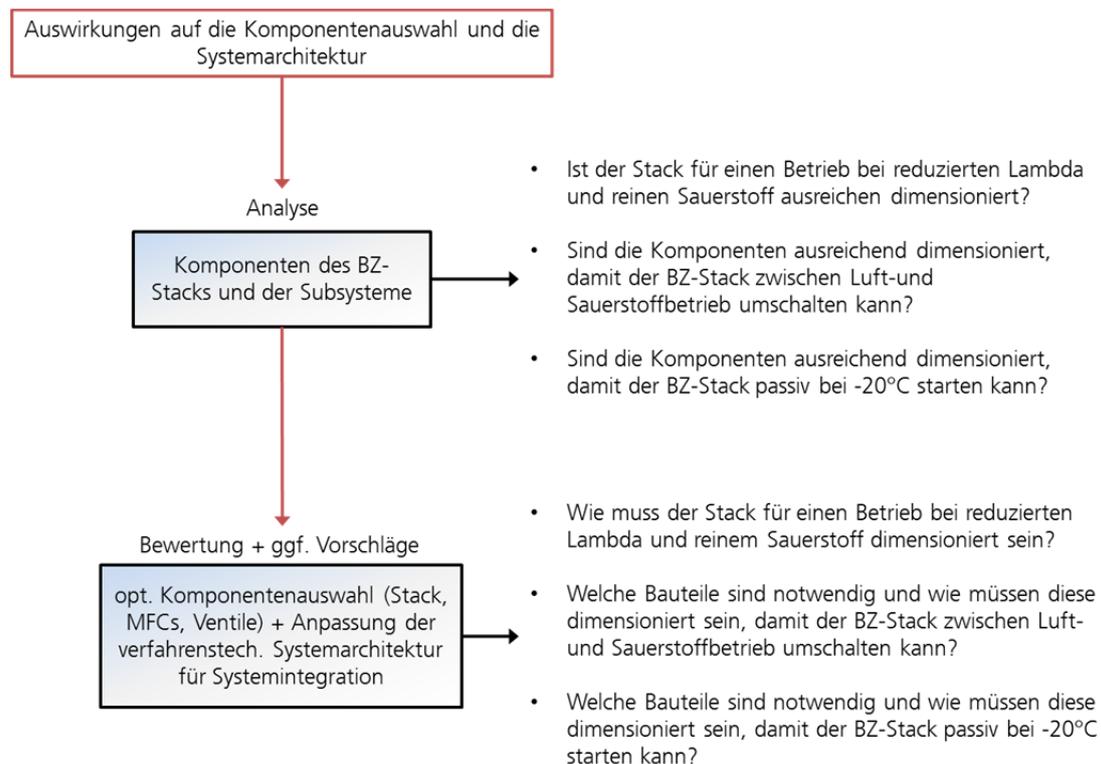


Abbildung 56: Analyse und Bewertung der Komponenten und Systemarchitektur bzgl. der kritischen Betriebsbereiche.

Für eine optimale Auslegung der Komponenten sowie der Systemarchitektur müssen so viele Informationen wie möglich über spätere Betriebs- sowie Randbedingungen vorhanden sein und die Anforderungen priorisiert werden. So zeigt eine stabilisierte bzw. verstärkte Membran ein besseres Degradationsverhalten beim Betrieb mit reinem Sauerstoff, die dynamische Belastbarkeit im Luftbetrieb sowie die Betriebsstabilität bei abgesenkter Stöchiometrie werden dadurch allerdings minimiert.

Die dynamische Belastbarkeit im Luftbetrieb sowie die Betriebsstabilität bei der Umschaltung zwischen dem Luft- und Sauerstoffbetrieb hängen stark von der Kathodengasversorgung ab. Es muss dafür gesorgt werden, dass ausreichend Sauerstoff zu den Reaktionszonen der Brennstoffzelle kommt und es nicht zur Unterversorgung kommt, um die Degradationsvorgänge zu minimieren. Die Komponentenauswahl ist dabei von zentraler Bedeutung. Die Zufuhr des Kathodengases wird in dem Teststand mit Massendurchflussreglern (MFC) realisiert. Diese haben gegenüber Pumpen und Verdichtern eine relativ hohe Regel-

geschwindigkeit, da die notwendige Druckdifferenz (Vordruck des MFC) zur Erzeugung des Kathodenvolumenstroms schon vorhanden ist. Diese Möglichkeit der Kathodengasversorgung hängt allerdings von dem Gesamtsystem ab, da ein Gasreservoir, welches mit Luft bzw. Sauerstoff gefüllt ist, vorhanden sein muss. Auch der verfahrenstechnische Systemaufbau hat großen Einfluss auf die Kathodengasversorgung. Je größer die Entfernung des MFCs zum Kathodeneingang der Brennstoffzelle ist, desto größer ist die Totzeit der Regelung und dementsprechend die temporäre Sauerstoffunterversorgung bei einem Lastsprung oder einer Umschaltung zwischen dem Luft- und Sauerstoffbetrieb. Für die Umschaltung sollte das Kathodenvolumen bzw. die Totzeit der Regelung weiterhin bekannt sein, um die Steuerung des Systems anpassen zu können und damit den auftretenden Spannungseinbrüchen entgegenzuwirken (vgl. AP 3.2.1)

Mit einer erhöhten Gasversorgung können weiterhin die Degradationseffekte bei einem Kaltstart minimiert werden, zum einen für das Trocknen/Spülen (bei der Präparation der Brennstoffzelle vor dem Kaltstart) und zum anderen um das überschüssige Produktwasser zu entfernen, das in der zweiten Phase des Kaltstarts durch das Auftauen des Eises entsteht (vgl. AP 3.2.1).

Die Kühlung der Brennstoffzelle ist von zentraler Bedeutung für die Degradation. Die optimale Betriebstemperatur ergibt sich weitestgehend aus der Interferenz zwischen Elektrokinetik (hohe Betriebstemperatur) und dem Feuchtegehalt (niedrige Betriebstemperatur). Das Kühlsystem muss in der Lage sein, diesen Temperaturbereich während des gesamten Betriebs gewährleisten zu können. Neben der Abfuhr überschüssiger Wärme ist dabei eine möglichst gleichmäßige Temperaturverteilung über den Stack erforderlich, um lokale Temperaturspitzen sowie Temperaturgradienten zu vermeiden. Insbesondere muss die thermische Trägheit des Kühlsystems auf die elektrische und verfahrenstechnische Trägheit des Brennstoffzellensystems abgestimmt sein. Andernfalls kann es durch Über-/Untersteuern der Temperaturregelung zu lokalen Temperaturspitzen und/oder thermischer Zyklierung kommen.

Für das Herabsetzen der Stacktemperatur auf -20°C wurde die Kühlung des Brennstoffzellensystems über zwei Kühlkreisläufe realisiert, die über einen Wärmeübertrager verbunden sind (vgl. Abbildung 56). Im Thermostat wird Thermo-Öl verwendet, welches nicht für den Kühlkreislauf der Brennstoffzelle verwendet werden kann, während für die Brennstoffzelle Glysantin verwendet wird. Der Aufbau bedingt, dass sich aufgrund der Entfernung zwischen Messglied (Thermoelement) und Stellglied (Thermostat) eine relativ lange Totzeit für die Regelung der Betriebstemperatur ergibt. Somit kann es zum Über-/Untersteuern der Temperaturregelung kommen, wenn einzelne Betriebsparameter wie beispielsweise die Stromstärke und die Solltemperatur in kurzer Zeit stark verändert werden. Ein Umbau des Kühlsystems ist jedoch nicht vorgesehen, um weiterhin Kaltstarts durchführen zu können. Bei der Auslegung und dem Aufbau des Kühlsystems wurde allerdings ein Bypass integriert, mit dem es möglich ist, den Kühlkreislauf der Brennstoffzelle von dem Thermostat zu entkoppeln und so über den „kleinen“ Kühlkreislauf die passive Kaltstartfähigkeit der Brennstoffzelle zu ermöglichen (vgl. AP 3.2.1).

6.2 Ergebnisse AP 3.2 Degradation und Stabilität

AP 3.2.1: Arbeiten zur Entwicklung angepasster Brennstoffzellenbetriebsstrategien zur Minimierung der Degradation bzw. Verbesserung der Stabilität

3.2.1. a) Erweiterung des verfahrenstechnischen Systemmodells zur Generierung wissensbasierter Sollwertvorgaben

Das im AP 3.1.3 beschriebene Modell (Modellversion 1) wurde weiterentwickelt, um den für Degradationsmechanismen wesentlichen Wasserhaushalt zu beschreiben:

1. Berücksichtigung der Wasserkondensation und dem damit verbundenen Auftreten einer gasförmigen und einer flüssigen Phase.
2. Implementierung eines dynamischen Modells für den Stofftransport durch die Gasdiffusionsschichten und die Membran.

Dank der verwendeten objektorientierten Modellierungssprache können große Teile der Modellversion 1 für Modellversion 2 unverändert übernommen werden. Die Berücksichtigung der Wasserkondensation erfolgt durch Austausch des Stoffmodells. In Modellversion 1 wurde als Stoffmodell ein Gemisch idealer Gase verwendet, in Modellversion 2 wird ein Gemisch aus idealen Gas und inkompressibler Flüssigkeit verwendet. Ohne weitere Änderungen in den Komponentenmodellen entspricht das der Annahme einer homogenen Mischung aus Gas und Flüssigkeit. Dieser Ansatz wird für die Kanäle des Brennstoffzellenmodells und für alle Peripheriekomponenten (z.B. Gaszuleitungen, Rezirkulationsleitung) verwendet. Für die Gasdiffusionsschichten wurden neue Modelle entwickelt, da dort nicht von einem homogenen Gemisch ausgegangen werden soll, sondern die unterschiedlichen Transportgeschwindigkeiten der beiden Phasen berücksichtigt werden sollen.

Für die Modellierung von Mehrphasengemischen werden in der Literatur diverse Modelle vorgeschlagen. Zu unterscheiden sind Modelle, die die Phasen mit jeweils eigenen Bilanzgleichungen für Impuls, Masse und Energie beschreiben und solche, die nur einen Satz von Bilanzgleichungen verwenden. Beim ersten Ansatz werden die Phasengrenzen explizit berechnet. Das ist offensichtlich nur in 2D oder 3D Modellen sinnvoll möglich. Für die Systemsimulation sind allerdings 1D Modelle wegen der kürzeren Rechenzeiten derzeit noch besser geeignet. Ein Modell, das ohne die explizite Berechnung der Phasengrenze auskommt, ist das M2-Modell von Wand et.al. Bei diesem Modell wird für jede Phase eine separate Massen- und Stoffbilanz berechnet, die Impulsbilanz jedoch nur für die Mischung aufgestellt. Die Geschwindigkeitsfelder der einzelnen Phasen werden durch die Einführung der Phasenmobilität im Nachgang berechnet. Bezüglich der physikalischen Korrektheit des Modells gibt es einen wissenschaftlichen Diskurs der sich im Wesentlichen auf den instationären Term der Impulsbilanz, insbesondere in der Katalysatorschicht bezieht. Da hier für die Impulsbilanz ein stationärer Ansatz gewählt wird und das Modell nur auf die Diffusionsschichten, in denen keine chemische Reaktion stattfindet, angewandt wird, kann der Modellfehler klein gehalten werden. Die wesentlichen Gleichungen des Modells für zwei

Phasen sind im Folgenden zusammengestellt. Dabei wird vereinfachend angenommen, dass es genau eine gasförmige und eine flüssige Phase gibt und die flüssige Phase aus genau einer Komponente besteht. Die Darstellung der Modellgleichungen orientiert sich an.

Impulsbilanz:

$$\rho \mathbf{u} = -\frac{K}{\nu} (\nabla p - \gamma_\rho \rho \mathbf{g})$$

Dabei ist K die Permeabilität des porösen Mediums, ρ die Dichte, ν die kinematische Viskosität der Mischung, ∇p der Gradient des Druckfeldes, \mathbf{u} und \mathbf{g} die Vektoren der Geschwindigkeit und der Schwerkraft. Der Korrekturfaktor der Dichte γ_ρ berechnet sich aus:

$$\gamma_\rho = \frac{\rho_l \lambda_l + \rho_g \lambda_g}{s \rho_l + (1-s) \rho_g}$$

Mit s als den volumetrischen Anteil der flüssigen Phase (Sättigung) und den Indizes l für die flüssige und g für die gasförmige Phase. Die darin vorkommende Phasenmobilität wird berechnet aus:

$$\lambda_l = \frac{k_{rl}}{\nu_l} \nu \quad ; \quad \lambda_g = \frac{k_{rg}}{\nu_g} \nu$$

Für die kinematische Viskosität der Mischung wird folgender Ansatz gewählt:

$$\nu = \left(\frac{k_{rl}}{\nu_l} + \frac{k_{rg}}{\nu_g} \right)^{-1}$$

$$k_{rl} = s^{n_k}$$

$$k_{rg} = (1-s)^{n_k}$$

Hierbei sind k_{rl} und k_{rg} die relativen Permeabilitäten der flüssigen und gasförmigen Phase. Diese werden entsprechend dem einfachsten Ansatz aus einer Potenzfunktion der Sättigung bestimmt, wobei $n_k = 4$ gewählt wird.

Zur Auswertung der Stoffbilanz wird der Diffusionsmassenfluss der flüssigen Phase benötigt. Dieser berechnet sich aus:

$$j_l = \frac{\lambda_l \lambda_g}{\nu} K (\nabla p_c + (\rho_l - \rho_g) \mathbf{g})$$

Darin ist ∇p_c der Gradient des Kapillardrucks, welcher durch die Leverett J-Funktion bestimmt wird:

$$p_c = \sigma \cos(\Theta) \sqrt{\frac{\varepsilon}{K}} J(s, \Theta)$$

$$J(s, \Theta) = \begin{cases} 1.1417(1-s) - 2.120(1-s)^2 + 1.263(1-s)^3 & \text{if } \Theta < 90^\circ \\ 1.1417s - 2.120s^2 + 1.263s^3 & \text{if } \Theta > 90^\circ \end{cases}$$

Darin ist θ der Kontaktwinkel der flüssigen Phase.

Massenbilanz:

Die Massenbilanz wird für die Mischung aufgestellt:

$$\varepsilon \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0$$

Darin ist ε die Porosität der Matrix.

Stoffbilanzen:

Die allgemeine Stoffbilanz einer Spezies k in der Phase a lautet:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon \rho_a s_a X_a^k) + \nabla \cdot (\rho_a \mathbf{u}_a X_a^k) = -\nabla \cdot \mathbf{j}_a^k + \bar{J}_a^k$$

Darin ist \bar{J}_a^k der Quellterm, wobei die Summe der Quellterme einer Spezies über alle Phasen Null ergeben muss. Daraus lässt sich für das zweiphasige Medium mit genau einer kondensierenden Spezies ableiten:

$$\varepsilon \frac{\partial}{\partial t} (\rho X^k) + \nabla \cdot (\gamma_c^k \rho \mathbf{u} X^k) = -\nabla \cdot ((X_l^k - X_g^k) \mathbf{j}_l) - \nabla \cdot \left(\underset{=0}{\mathbf{j}_l^k} + \mathbf{j}_g^k \right)$$

Darin ist X^k der massebezogene Anteil der Spezies k . Der in der Gleichung verwendete Korrekturfaktor γ_c^k wird berechnet aus:

$$\gamma_c^k = \frac{\rho \sum_a \lambda_a X_a^k}{\sum_a \rho_a s_a X_a^k} = \frac{\sum_a \lambda_a X_a^k}{X^k}$$

Während in der flüssigen Phase keine Diffusion stattfindet, da sie lediglich aus einer einzigen Spezies besteht, werden für die Gasphase die Maxwell-Stefan Gleichungen für Mehrkomponentengemische gelöst. Diese lauten:

$$\nabla Y_g^k = - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N \frac{1}{c_g D_{kj}} (Y_g^j \mathbf{j}^k - Y_g^k \mathbf{j}^j)$$

Darin ist c_g die molare Dichte und Y_g^k der stoffmengenbezogene Anteil der Spezies k in der Gasphase.

Die verwendete Modellierungssprache Modelica™ unterstützt lediglich algebraische und gewöhnliche Differenzialgleichungen aber keine partiellen Differenzialgleichungen. Die o.g. Modellgleichungen müssen also bezüglich der Ortsableitungen diskretisiert werden. Als Ergebnis dieser Diskretisierung erhält man ein DAE-System, also eine gemischtes System aus algebraischen und gewöhnlichen Differenzialgleichungen. Das Verfahren wird auch als „method of lines“ bezeichnet. Das berechnete Strömungsfeld (durch die Membran) hat eine einfache rechteckige Geometrie.

Es kann daher mit dem sog. Tank-And-Tube Ansatz nach Abbildung 57 diskretisiert werden. Dabei wird das Strömungsfeld als durch eine Folge von Kontrollvolumina, die jeweils durch infinitesimal kurze Blenden getrennt sind, abgebildet. In den Kontrollvolumina werden die Ableitungen nach der Zeit der Bilanzgleichungen implementiert, während in den Blenden die Transportterme implementiert werden. Dieser Ansatz entspricht dem eines versetzten Gitters (staggered grid) und ist somit nur für einfache Geometrien sinnvoll. Die beiden Enden des eindimensionalen Rechengitters können entweder als Kontrollvolumen oder als Blende gestaltet werden. Im ersten Fall muss eine von Neumann-Randbedingung vorgegeben werden, im zweiten Fall eine Dirichlet- Randbedingung.

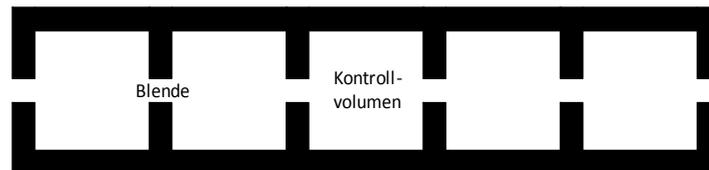


Abbildung 57: Prinzip der Tank-And-Tube Diskretisierung.

Mit dem Modell wurde eine Parameteroptimierung durchgeführt, wie sie im Abschnitt zu AP 3.1.3 beschrieben wurde. Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse wurden mit einem vorläufigen Parametersatz berechnet, da die Parameteroptimierung extrem zeitaufwändig ist. In Abbildung 58 ist die mit dem vorläufigen Parametersatz simulierte Polarisationskurve im Vergleich mit den gemessenen Daten dargestellt.

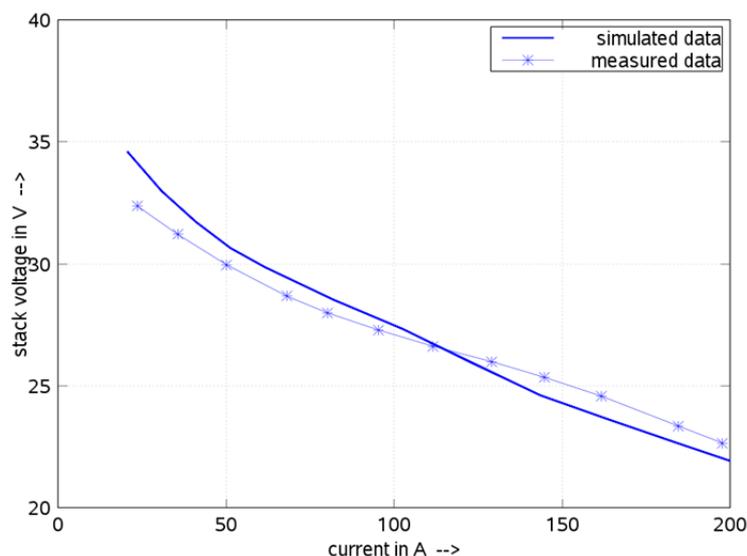


Abbildung 58: Vergleich der simulierten Polarisationskurve mit gemessenen Daten.

Das Degradationsverhalten der Zelle wird stark durch das Wassermanagement und insbesondere durch die Membranfeuchte beeinflusst. Daher ist die Simulation des Wassergehalts von besonderer Bedeutung. Dieses ist mit dem Modell durchgeführt worden. Die Feuchte wird in der Membran und in den Diffusionsschichten orts aufgelöst (in X- und Y-Richtung, siehe Abbildung 59) berechnet, während in den Kanälen eine eindimensionale, homogene Strömung angenommen wird.

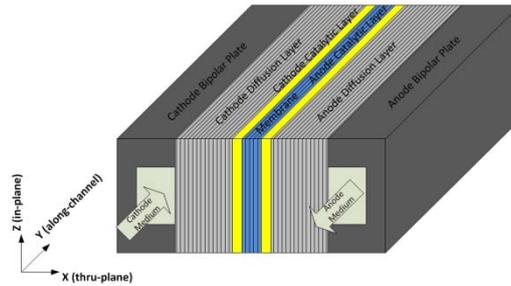


Abbildung 59: Geltungsbereich des Zellmodells.

In Abbildung 60 ist ein beispielhaft ein Ergebnis dargestellt. Es zeigt die Ansicht der Zelle in der X-Y Ebene. Oben im Bild liegt der Kathodenkanal mit der Durchströmung in positive Y-Richtung (im Bild von links nach rechts).

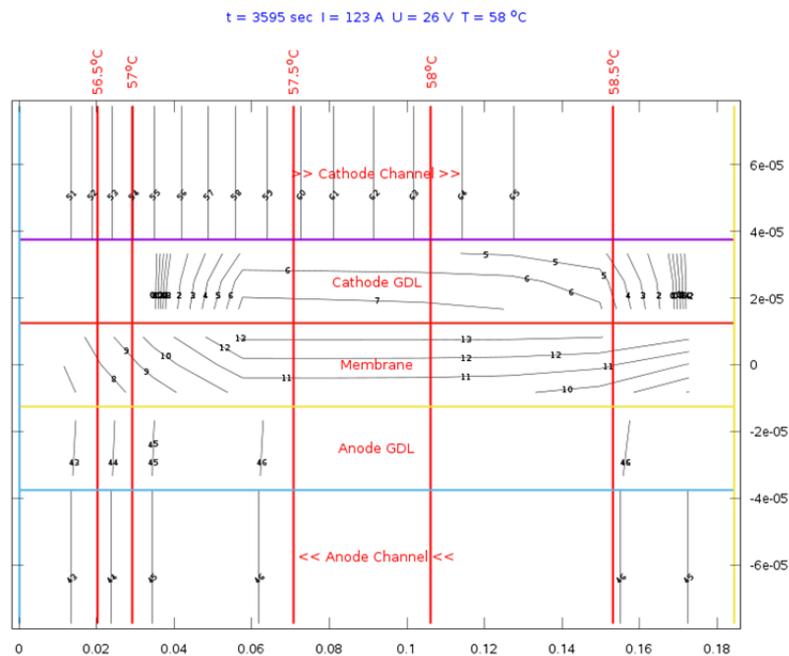


Abbildung 60: Beispielhafte Darstellung des Befeuchtungszustands der Zelle bei der Simulation einer Polarisationskurve: In den Kanälen und in der Anoden-GDL ist die Taupunkttemperatur in Grad Celsius dargestellt; in der Kathoden-GDL ist der volumetrische Anteil der flüssigen Phase in Prozent dargestellt; in der Membran ist das Verhältnis von Wassermolekülen zu Sulfonsäuregruppen ($\lambda = n^{H_2O} / n^{SO_2OH}$) dargestellt. Die Isothermen erscheinen als senkrechte Linien.

Darunter liegen die kathodenseitige Diffusionsschicht, die Membran und die anodenseitige Diffusionsschicht. Ganz unten liegt der Anodenkanal, durchströmt in negative Y-Richtung. Die katalytischen Schichten sind nicht dargestellt, da sie im Modell als infinitesimal dünne Schichten abgebildet werden. In den einzelnen Teilbereichen sind jeweils unterschiedliche Größen dargestellt, die jeweils eine Aussage zur Wasserbeladung enthalten:

- In den Kanälen und in der Anoden-GDL ist die Taupunkttemperatur in Grad Celsius dargestellt.

- In der Kathoden-GDL ist der volumetrische Anteil der flüssigen Phase in Prozent dargestellt.
- In der Membran ist das Verhältnis von Wassermolekülen zu Sulfonsäuregruppen ($\lambda = n^{H_2O} / n^{SO_2OH}$) dargestellt.
- Da die Zelle in X-Richtung isotherm angenommen wird, erscheinen die Isothermen als senkrechte Linien.

Gut zu erkennen ist der relativ trockene Zustand des Kathodengases in der Nähe des Eintritts, da es bei dem System keine externe Befeuchtung des Oxidationsmittels gibt. Die Befeuchtung erfolgt vielmehr ausschließlich intern durch Rezirkulation des Anodengases im Gegenstrom. Für den Wasserhaushalt und insbesondere für die Degradation sind die Membranfeuchte und die Änderung der Feuchte mit der Zeit von Bedeutung. Daher wird im Folgenden nur die Feuchte in der Membran dargestellt.

In Abbildung 61 ist die Änderung der Membranfeuchte während der Simulation der Standardprozedur zur Aufnahme der Polarisationskennlinie dargestellt.

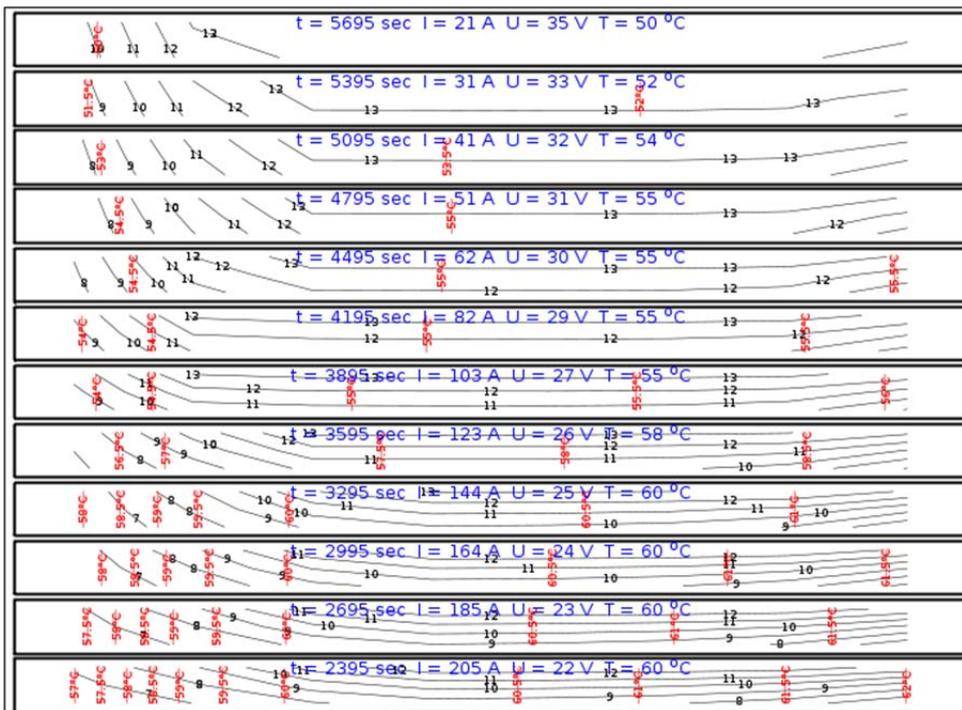


Abbildung 61: Darstellung der Membranfeuchte ($\lambda = n^{H_2O} / n^{SO_2OH}$) in Abhängigkeit der Stromstärke bei Luftbetrieb mit Standardeinstellungen für Temperatur und Kathodenluftverhältnis.

Herausgegriffen ist der Zeitabschnitt währenddessen der Laststrom stufenweise abgesenkt wird. Das unterste Teilbild zeigt die Feuchteverteilung beim Laststrom 205 A, das oberste die bei 21 A. Deutlich zu erkennen ist die durchgängig höhere Befeuchtung im mittleren Bereich der Zelle. Weiterhin fällt die wesentlich gleichmäßigere Feuchteverteilung bei niedrigem Laststrom auf. Zu erkennen ist auch der relativ trockene Bereich in der Nähe des Kathoden-

Eintritts. Bei kleinem Laststrom führt dieser zu einem deutlichen Gradient der Feuchte in Längsrichtung der Membran (Y-Richtung). Bei hohem Laststrom wird der Effekt stärker durch den Gradient der Feuchte in Richtung thru-plane (X-Richtung) überlagert. Dies bestätigt die Ergebnisse und Aussagen der Temperaturvariationsmessungen in AP 3.1.2 b) und AP 3.2.1 b) Letzterer ist notwendig eine Funktion des Laststromes, da mit steigendem Wassertransport durch electroosmotic drag auch der die Rückdiffusion treibende Gradient ansteigen muss. Gleichzeitig ist aber auch zu erkennen, dass die Membranfeuchte im mittleren Bereich nahe der kathodenseitigen GDL die Membranfeuchte zwischen 12 und 13 liegt und damit nahezu den maximalen Wert ($\lambda_{\max} = 14$) erreicht.

Die starke Sensibilität der Membranfeuchte bezüglich der Betriebstemperatur ist in Abbildung 62 dargestellt.

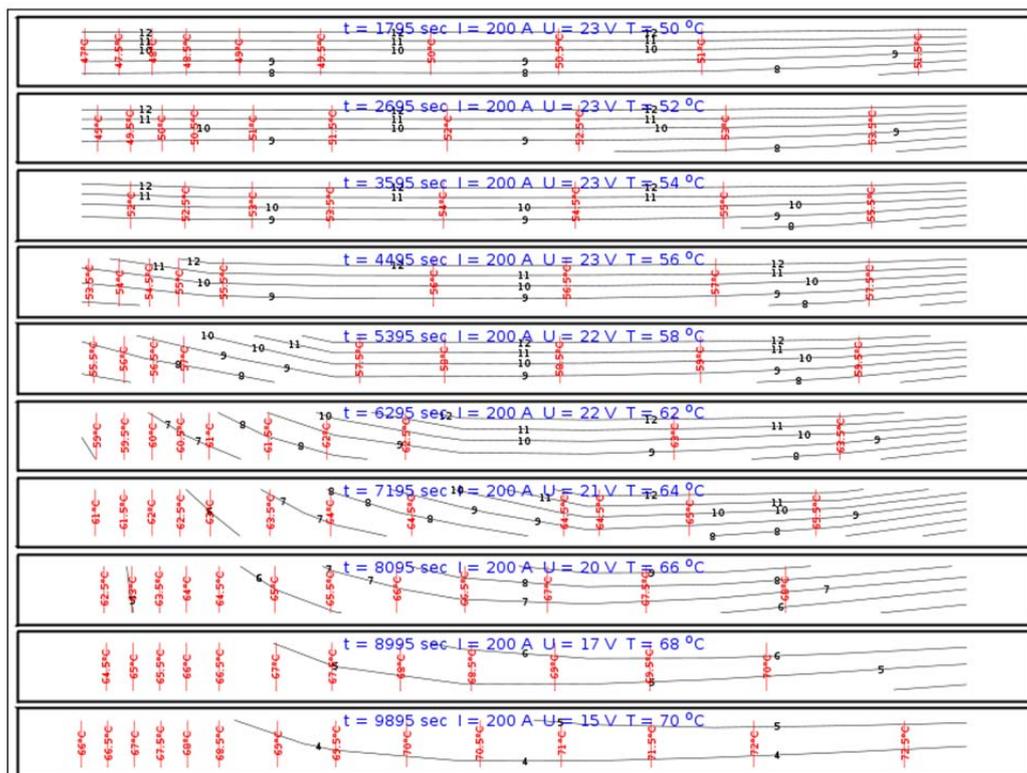


Abbildung 62: Darstellung der Membranfeuchte ($\lambda = n^{H_2O} / n^{SO_2OH}$) in Abhängigkeit der Temperatur bei Luftbetrieb mit 200 A und Standardeinstellung für das Kathodenluftverhältnis.

Hier sind die Ergebnisse der nachsimulierten Versuche mit um bis zu 10 Kelvin erhöhter bzw. reduzierter Betriebstemperatur im Lastpunkt 200 A dargestellt. Schon bei geringfügig (2 – 4 K) gegenüber dem Nominalwert erhöhter Temperatur ($T_{nom} = 60 \text{ °C}$) vergrößert sich die trockene Zone im Bereich des Kathodeneintritts deutlich. Bei noch höherer Betriebstemperatur sinkt auch die Feuchte im mittleren Bereich der Membran deutlich ab ($\lambda \approx 6$ im mittleren Bereich bei $T = 68 \text{ °C}$). Aus den Simulationsergebnissen kann geschlossen werden, dass höhere Betriebstemperaturen nur durch zusätzliche Maßnahmen, beispielsweise eine externe Befeuchtung realisierbar sind. Der Vergleich mit dem in Abbildung 63 dargestellten analogen Ergebnissen für den Sauerstoffbetrieb zeigt nur geringe

Abweichung. Lediglich am Kathodeneintritt ist die Membranfeuchte etwas geringer. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass im Sauerstoffbetrieb mit trockenem Kathodengas gerechnet wird, während beim Luftbetrieb eine Feuchte von 6 g/kg trockene Luft angenommen wird.

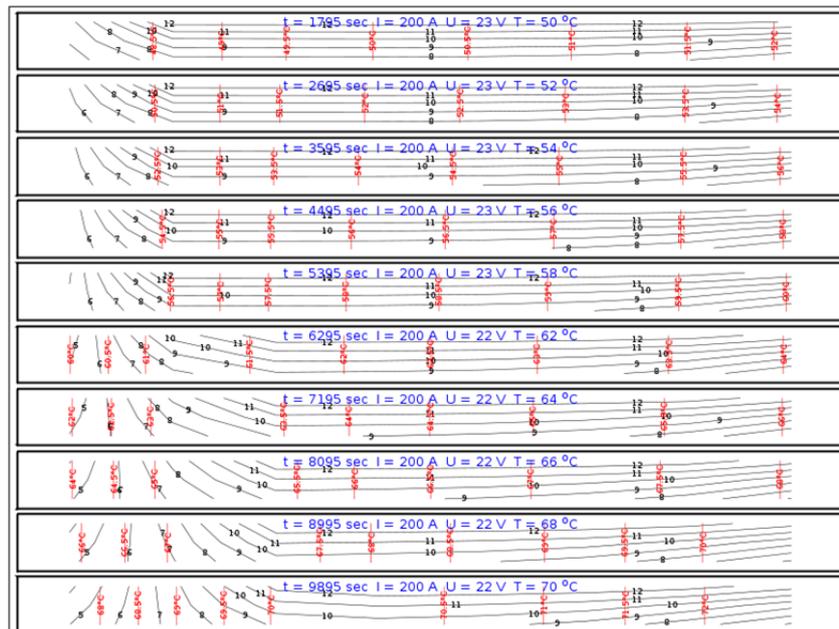


Abbildung 63: Darstellung der Membranfeuchte ($\lambda = n^{H_2O} / n^{SO_2OH}$) in Abhängigkeit der Temperatur bei Sauerstoffbetrieb mit 200A und kathodenseitiger Stöchiometrie von $\lambda_{ca} = 4$.

Zur weiteren Illustration sind in den Abbildung 64 und Abbildung 65 jeweils der volumetrische Anteil der flüssigen Phase in der kathodenseitigen Gas-Diffusionsschicht in Prozent dargestellt.

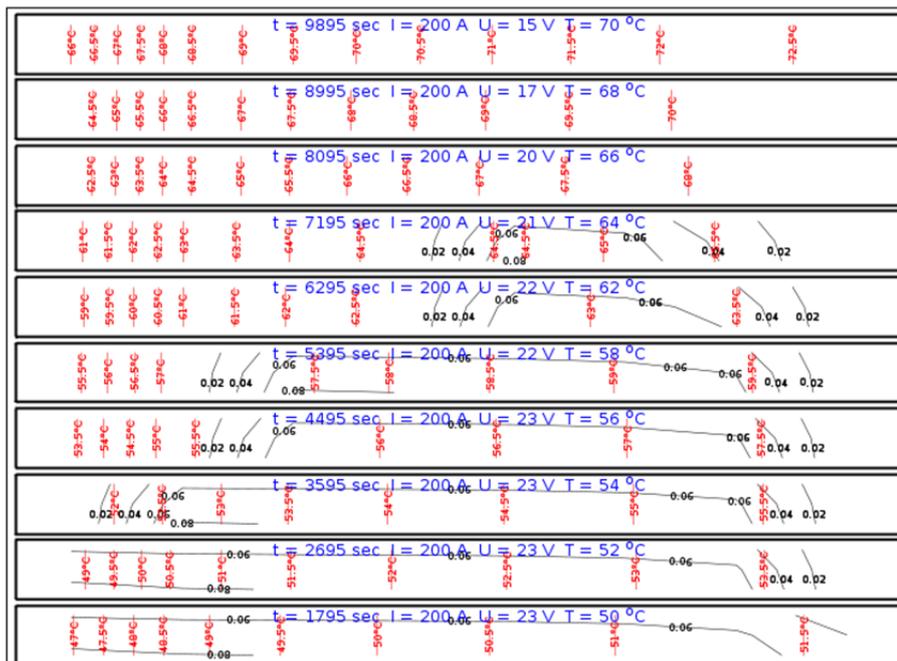


Abbildung 64: Darstellung des volumetrischen Anteils der flüssigen Phase in der kathodenseitigen Gas-Diffusionsschicht in Abhängigkeit der Temperatur bei Luftbetrieb mit 200A und Standardeinstellung für das Kathodenluftverhältnis.

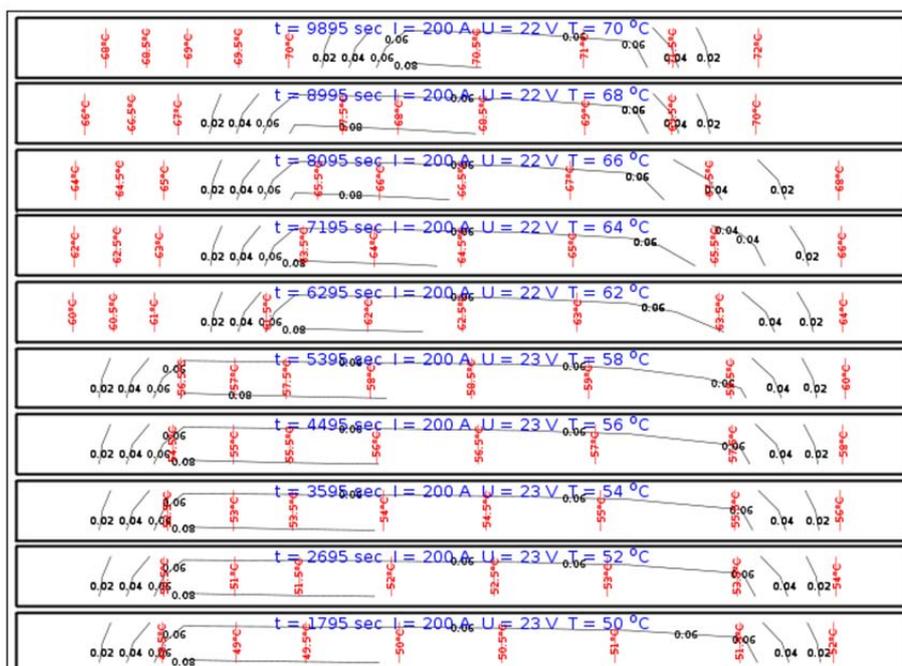


Abbildung 65: Darstellung des volumetrischen Anteils der flüssigen Phase in der kathodenseitigen Gas-Diffusionsschicht in Abhängigkeit der Temperatur bei Sauerstoffbetrieb mit 200A und kathodenseitige Stöchiometrie von $\lambda_{ca} = 4$.

Zu erkennen ist, dass bei niedriger Betriebstemperatur der Wasseranteil in der GDL im Luftbetrieb geringer ist als im Sauerstoffbetrieb. Bei hohen Betriebstemperaturen unterscheidet sich dagegen die Wasserverteilung in der GDL zwischen Luft- und Sauerstoffbetrieb nur sehr wenig.

In Abbildung 66 ist jeweils der mittlere Partialdruck des Sauerstoffs in der Gasphase des in Strömungsrichtung letzten Diskretisierungselements der kathodenseitigen GDL dargestellt. Bei schneller Umschaltung ($\Delta t = 0.1 \text{ s}$) und geringer oder mittlerer Stromstärke ($I = 30 \text{ A}, I = 120 \text{ A}$) ergibt sich beim Umschalten zunächst ein geringerer Sauerstoffpartialdruck als im Luftbetrieb. Dieses ist als kritisch zu bewerten, da möglicherweise lokal Sauerstoffverarmung (starvation) auftreten könnte. Bei längerer Umschaltzeit ($\Delta t = 5 \text{ s}$) tritt dieser Effekt nicht mehr auf. Allerdings ist auch dort bei niedriger Stromstärke ($I = 30 \text{ A}$) der relativ langsame Anstieg des Sauerstoffpartialdrucks nach dem Umschalten zu erkennen. Für diese Simulationen wurde die Umschaltprozedur so durchgeführt, dass die Luft- und Sauerstoffversorgung jeweils linear vom Startwert auf den Zielwert gestellt werden. Dadurch ergibt sich auch eine lineare Änderung des Sauerstoffpartialdrucks am Eingang des Stacks.

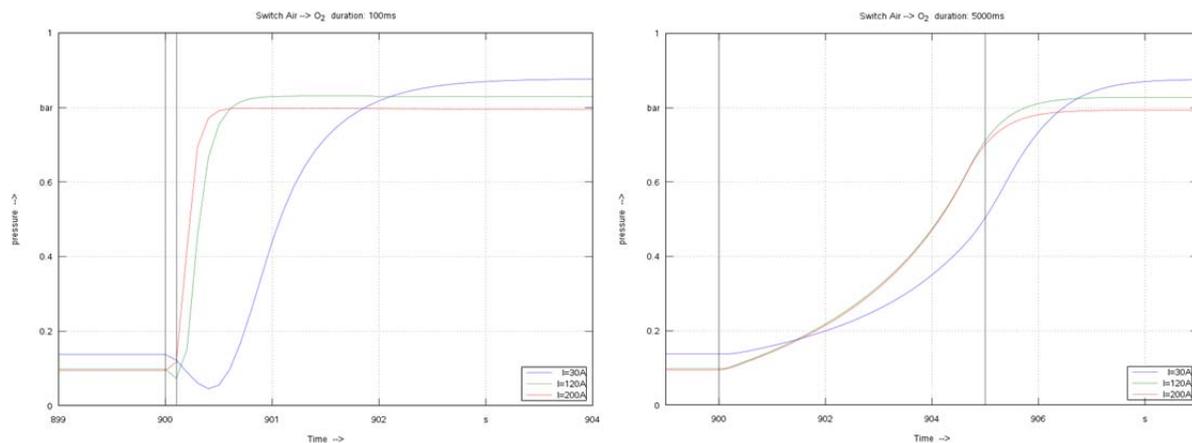


Abbildung 66: Darstellung des mittleren Sauerstoffpartialdruckes beim Umschalten von Luft- auf Sauerstoffbetrieb. Links: im in Strömungsrichtung letzten Diskretisierungselement der Kathoden-GDL ($\Delta t = 0.1 \text{ s}$) Rechts: Darstellung der mittleren Sauerstoffkonzentration im in Strömungsrichtung letzten Diskretisierungselement der Kathoden-GDL ($\Delta t = 5 \text{ s}$).

In Abbildung 66 sind die entsprechenden Prozeduren für die Umschaltung von Sauerstoff- auf Luftbetrieb dargestellt. Bei diesen Umschaltprozessen treten keine kritischen Zustände auf.

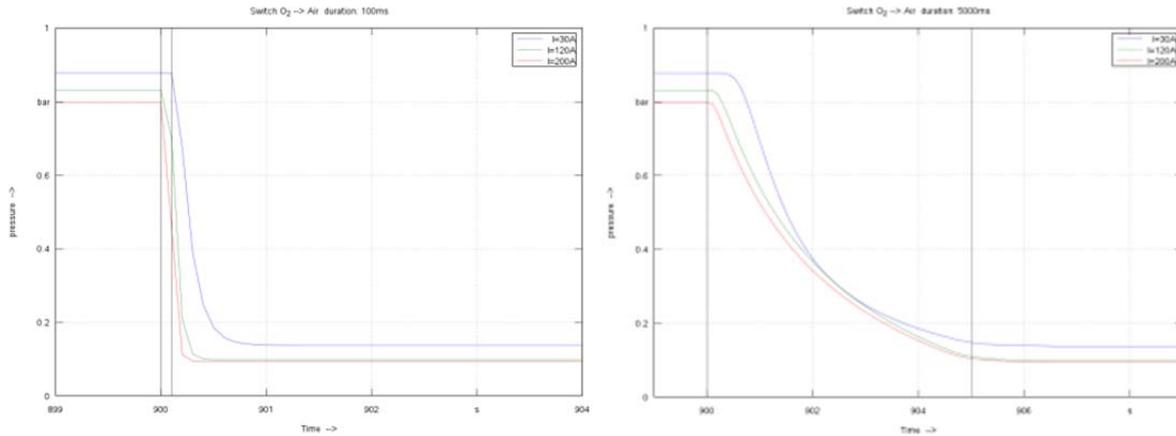


Abbildung 67: Darstellung des mittleren Sauerstoffpartialdruckes im in Strömungsrichtung letzten Diskretisierungselement der Kathoden-GDL beim schnellen ($\Delta t = 0.1s$) Umschalten (links) und langsamen ($\Delta t = 5s$) Umschalten (rechts) von Sauerstoff- auf Luftbetrieb.

3.2.1 b) Vorbereitung, Durchführung und wissenschaftliche Auswertung der erweiterten experimentellen Arbeiten zu Parameterkombinationen im Brennstoffzellenbetrieb

Untersuchungskategorie 1: Betrieb mit Luft bei reduzierter Stöchiometrie sowie Betrieb bei erhöhter Sauerstoffkonzentration

Wie in AP 3.1.4 beschrieben wurde, ist der Wasserhaushalt in der Brennstoffzelle ein essentieller Faktor, durch dessen Optimierung die Degradation der Zellen minimiert werden kann. Zudem hat er großen Einfluss auf die Effizienz und Betriebsstabilität der Brennstoffzelle. Die relative Feuchte der Kathodenabluft ist somit ein wichtiger Indikator für deren Betriebszustand. Im Luftbetrieb sollte die relative Feuchte des Kathodenabgases im Bereich zwischen 90 % und 110 % liegen, damit es weder zum Fluten noch zum Austrocknen der Zellen der Membranen kommt. Inwiefern sich diese Aussage auch auf den zu untersuchenden Stack übertragen lässt, soll im Rahmen der folgenden Untersuchungen zur Optimierung der Parameterkombinationen überprüft werden.

Die theoretischen Zusammenhänge zwischen den Parametern Druck, Stöchiometrie, O_2 -Stoffmengenanteil, Sättigungsdampfdruck und der relativen Feuchte im Kathodenabgas zeigt Formel 5.

$$rH_{Kath.aus\ theo.} = \frac{p_{Kath.aus} \cdot 2}{p_{sät(T_{BZ.})} \cdot \left(\frac{\lambda}{x_{O_2\ Kath.ein}} + 1 \right)} \cdot 100\% \quad \text{Formel 5}$$

Mit:

- $rH_{Kath.aus}$: Relative Feuchte am Kathodenausgang [%]
- $p_{Kath.aus}$: Gesamtdruck am Kathodenausgang [Pa]
- $p_{sät(T_{BZ.})}$: Sättigungsdampfdruck am Kathodenausgang [Pa]

T_{BZ}	: Temperatur am Kühlmittelausgang [°C]
λ	: Stöchiometrie [-]
x_{O_2}	: O_2 – Stoffmengenanteil am Kathodeneingang = 0,21 für Luft; 1 für O_2 [-]

Abbildung 67 zeigt Isolinien der relativen Feuchte am Kathodenausgang in Abhängigkeit von der eingestellten Stöchiometrie und der Abgastemperatur für den Luftbetrieb, die nach Formel 5 berechnet wurden. Analog zu den Temperatur-Variationsmessungen aus AP 3.1.2 wurden in diesem Arbeitspaket weitere Messreihen durchgeführt, die hier für den Betrieb mit minimaler Stöchiometrie exemplarisch dargestellt werden. In AP 3.1.2 wurde die minimale Stöchiometrie für den noch stabilen Betrieb festgelegt. Für den unteren Lastbereich bis 60A sollte die Stöchiometrie nicht geringer als 2,5 sein, für größere Stromstärken nicht geringer als 1,7. Die Versuchsdurchführung sowie die weiteren Betriebsparameter bei den Messungen entsprachen dabei den Angaben aus Tabelle 3. Auf Basis der Erkenntnisse aus AP 3.1.2 sowie den theoretischen Überlegungen bzgl. der optimalen Betriebstemperatur wurde die Messreihe leicht angepasst.

Die Temperatur wurde zu Beginn der jeweiligen Messung so gewählt, dass das Kathodengas mit Wasserdampf gesättigt ist und die relative Feuchte durch die darauf folgende Temperaturerhöhung gesenkt wird. Die untersuchten Betriebspunkte dieser Messungen sind in Abbildung 68 mit grünen Pfeilen eingezeichnet.

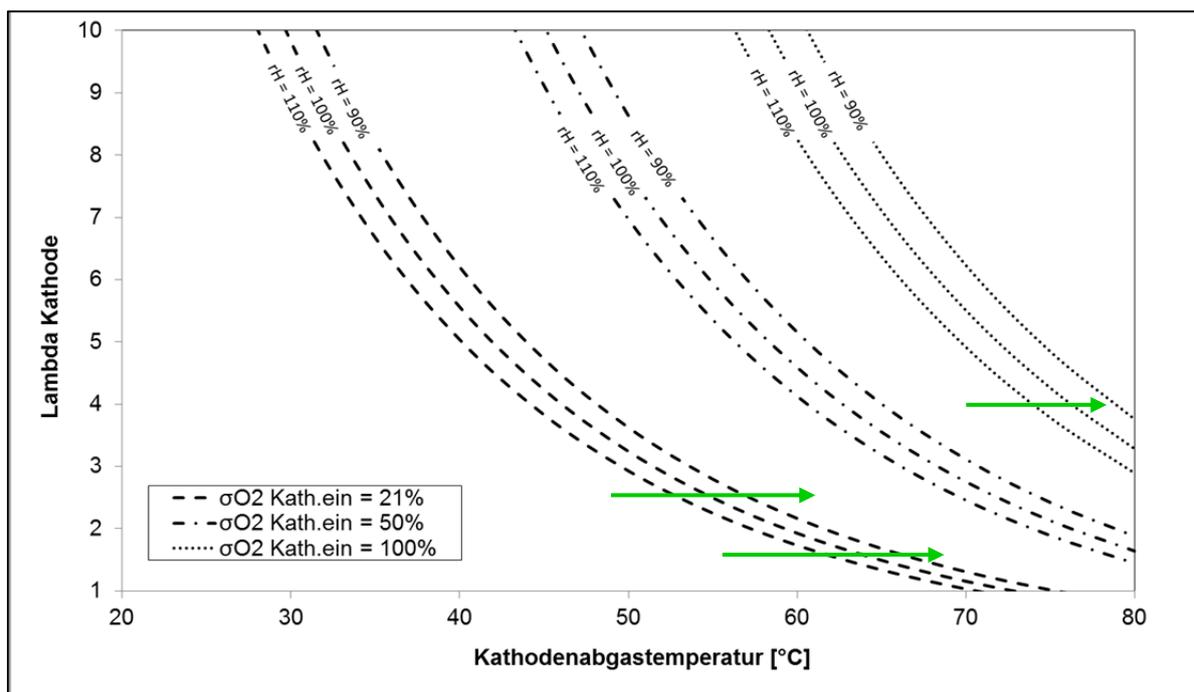


Abbildung 68: Isolinien der relativen Feuchte am Kathodenausgang in Abhängigkeit von der eingestellten Stöchiometrie und der Abgastemperatur für den Luftbetrieb. Grüne Pfeile = untersuchte Betriebspunkte der Temperatur-Variationsmessungen bei minimaler Stöchiometrie.

Die Stackspannungen in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur dieser Messungen sind in Abbildung 69 dargestellt. Zudem zeigen die Abbildung den berechneten Verlauf der relativen Feuchte am Kathodenausgang der Brennstoffzelle.

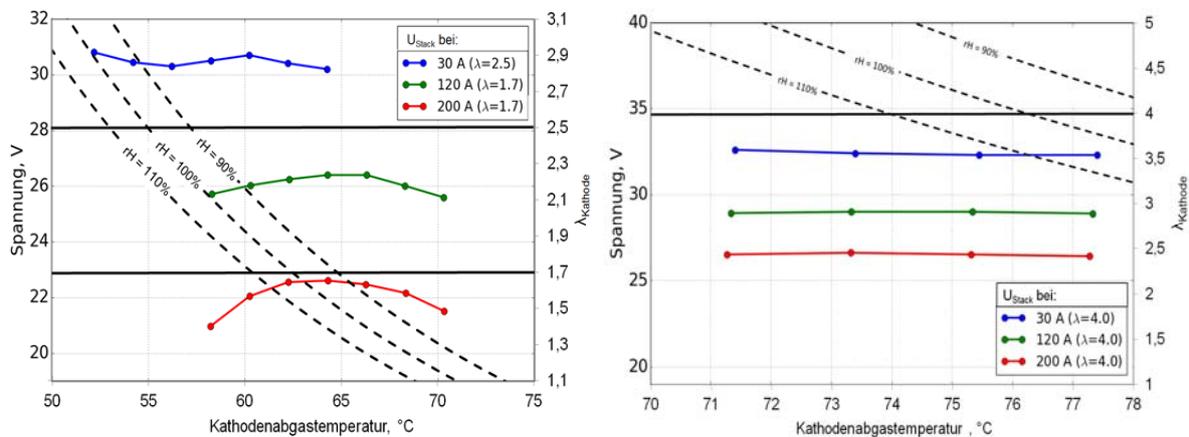


Abbildung 69: Stackspannung und rF am Kathodenausgang über der Betriebstemperatur für unterschiedliche Lastbereiche; links: Bei minimaler Stöchiometrie für den stabilen Betrieb mit Luft, rechts: Bei optimaler Stöchiometrie im Sauerstoffbetrieb.

Wie die Messungen zeigen, ergaben sich die maximalen Stackspannungen in den zuvor definierten Temperaturbereichen. Somit ergaben sich die optimalen Betriebstemperaturen für den Luftbetrieb entsprechend der Vorüberlegungen für eine relative Feuchte der Kathodenabluft zwischen 90 % und 110 %. Zudem ist zu erkennen, dass die Stackspannung entsprechend den Erwartungen mit höherer Belastung der Brennstoffzelle eine höhere Sensitivität gegenüber der Temperatur aufweisen. Im Sauerstoffbetrieb konnte in dem betrachteten Temperatur- und Betriebsbereich hingegen keine Sensitivität in Bezug auf die Stackspannung festgestellt werden.

Die relative Feuchte der Kathodenabluft kann weiterhin mit Hilfe der gemessenen Menge des Produktwassers bestimmt werden. Dazu muss jedoch der Feuchtegehalt der Kathodenabluft hinter dem Kondensator bekannt sein. Bei einer Kondensationstemperatur von ca. 15°C war die Abluft hinter dem Kondensator bei allen Messungen mit einer relativen Feuchte von 100 % gesättigt, sodass Formel 6 für die Berechnung verwendet werden konnte.

$$rH_{Kath.aus\ mess} = \frac{RS_{H_2O} \cdot m_{H_2O} \cdot T_{BZ} + \frac{p_{sät}(T_{Kond.})}{\left(\frac{rH_{Kond.aus}}{100\%}\right)}}{t_{Mess} \cdot \dot{V}_{MFC} \cdot p_{sät}(T_{BZ.})} \quad \text{Formel 6}$$

Mit:

- $rH_{Kath.aus\ mess}$: Relative Feuchte am Kathodenausgang [%]
- $p_{sät}(T_{BZ.})$: Sättigungsdampfdruck am Kathodenausgang [Pa]
- RS_{H_2O} : Spezifische Gaskonstante von Wasserdampf [J/kg · K]
- m_{H_2O} : An der Kathode auskondensierte Wassermenge [kg] (**Messwert**)

T_{BZ}	: Temperatur am Kühlmittelausgang [°C] (Messwert)
$T_{Kond.}$: Kondensationstemperatur [°C] (Messwert)
t_{Mess}	: Messdauer, der Wasserremessung [s] (Messwert)
\dot{V}_{MFC}	: Volumenstrom des MFC's Kath. in – trocken [slpm] (Messwert)
$rH_{Kond.aus}$: Relative Feuchte am Kondensatorausgang [%] → 100% bei Erfüllen der oben genannten Annahme oder (Messwert)

Die Berechnung der relativen Feuchte über die auskondensierten Wassermengen sowie die theoretischen Werte zeigt Abbildung 70. Die Abbildung zeigt die Korrelation zwischen der theoretischen Berechnung und den Messpunkten.

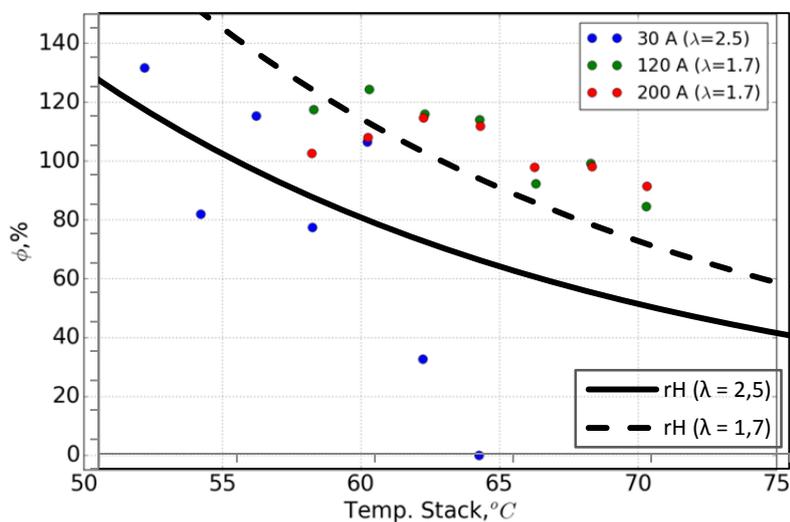


Abbildung 70: Relative Feuchte über der Betriebstemperatur für unterschiedliche Lastbereiche bei minimaler Stöchiometrie für den stabilen Betrieb mit Luft.

Für die weitere Validierung dieser Ergebnisse wurden elektrochemische Impedanzmessungen durchgeführt. In Abbildung 71 sind die damit gemessenen Membranwiderstände der einzelnen Zellen im Stack bei der Messung im oberen Lastbereich mit 200 A dargestellt. Die Membranwiderstände beziehen sich dabei auf eine aktive Zellfläche von 198cm². Messposition 1 steht in dieser Darstellung für die vorderste Zelle in dem Stack, an der sich die Zu- und Ableitung der Gase und des Kühlmediums befinden.

Die gemessenen Kontaktwiderstände ändern sich im Gegensatz zu den Membranwiderständen nicht durch die Variation der Betriebstemperatur, sodass Aussagen über den Feuchtehaushalt der Brennstoffzelle getroffen werden können.

Es ist ersichtlich, dass sich die Membranwiderstände im Luftbetrieb bei den eingestellten Betriebstemperaturen von 57°C...61°C nicht verändert haben. Das lässt darauf schließen, dass die Membranen bei diesen Betriebstemperaturen vollständig mit Wasser gesättigt waren und sich deren Protonenleitfähigkeit nicht weiter verändert hat. Die berechnete

relative Feuchte der Kathodenabluft beträgt bei diesen Temperaturen 106 %...128 % ($\lambda = 1,7$), womit diese Aussage weiter bestätigt werden kann.

Bei einer Betriebstemperatur von 63°C beträgt die berechnete relative Feuchte 97 %, die mit zunehmender Temperatur weiter sinkt. Somit ist der in Abbildung 71 links zu beobachtende Anstieg der Membranwiderstände auf ein allmähliches Austrocknen der Membranen zurückzuführen. Für den dargestellten Betriebspunkt kann die optimale Betriebstemperatur somit zwischen 61°C und 63°C eingegrenzt werden. Die relative Feuchte der Kathodenabluft bei 62°C beträgt 101 %. Für die weiteren Messungen im Luftbetrieb werden die Temperaturen daher so gewählt, dass die relative Feuchte am Kathodenausgang ca. 100 % beträgt. Analog zu den Spannungsmessungen im Sauerstoffbetrieb (Abbildung 69), ist nur ein marginaler Zusammenhang zwischen den eingestellten Betriebstemperaturen und den gemessenen Membranwiderständen zu erkennen. Dies hängt damit zusammen, dass das Kathodenabgas in dem betrachteten Temperaturbereich gesättigt ist und die Membranen somit nicht dehydriert sind.

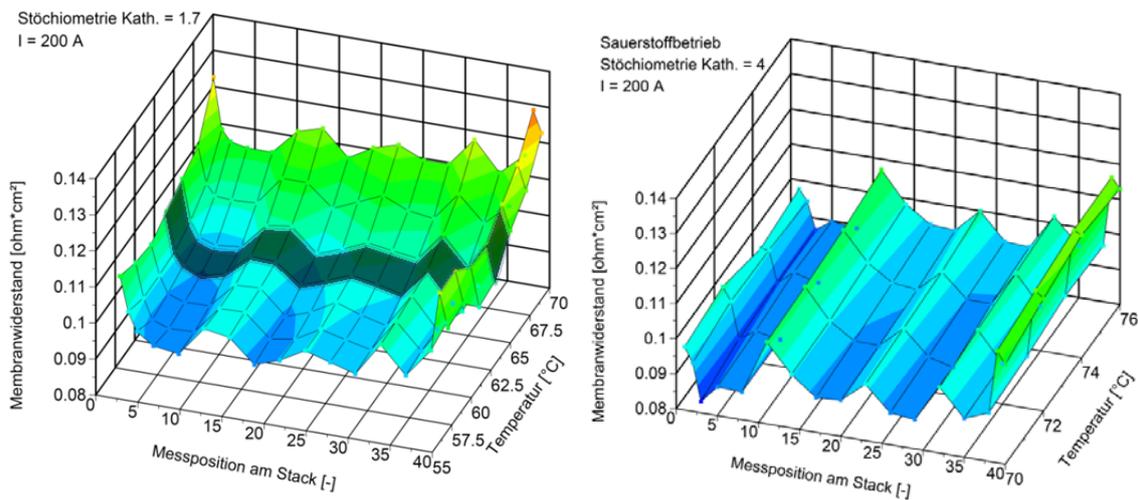


Abbildung 71: Membranwiderstände bei verschiedenen Betriebstemperaturen; links: Bei minimaler Stöchiometrie im Luftbetrieb ($\lambda = 1,7$; $I = 200$ A); rechts: Bei optimaler Stöchiometrie im sauerstoffbetrieb ($\lambda = 4,0$; $I = 200$ A).

Untersuchungskategorie 2: Umschaltung zw. Luft-/Sauerstoffbetrieb

Anhand der Ergebnisse aus AP 3.1.2 zur Umschaltung zwischen Luft-/Sauerstoffbetrieb konnte die Charakteristik des Umschaltprozesses anhand der Zellspannungen bestimmt werden. Zusammen mit dem in AP 3.2.1 a) beschriebenen Systemmodell konnten hieraus potentielle kritische Zustände analysiert werden, die einen Betriebsausfall des Systems unter den entsprechenden Bedingungen provozieren könnten. Hierzu zählt insbesondere der Umschaltprozess aus dem Sauerstoff- in den Luftbetrieb, da aufgrund der Umschaltung ein instabiles Verhalten anhand der Zellspannungen und der berechneten relativen Feuchte zu verzeichnen ist. Zudem wird der Schwerpunkt der Untersuchungen auf den mittleren und oberen stromgeführten Lastbereich gelegt, da die Einflüsse des Umschaltprozesses bei geringen Stromdichten nicht eindeutig zu bestimmen sind. Des Weiteren wird dargestellt,

dass die Performance stark von der Dynamik des Systems abhängig ist und somit explizite Untersuchungen in diesem Bereich notwendig sind. Der Umfang dieser speziellen Dynamik-Messungen übersteigt den Rahmen dieses Projektes. Daher werden diese Untersuchungen für Folgeprojekte in Aussicht gestellt.

Die Parameterkombination für die Untersuchungskategorie 2 bezieht sich auf die Untersuchung des Umschaltprofils vom Sauerstoff- in den Luftbetrieb (S-L). In AP 3.1.2 wurde festgestellt, dass die Zellspannungen für die S-L Umschaltung am Ende des Prozesses einbrechen. Anhand der Simulationen ist dieses Verhalten nicht nachzuweisen. Der Ursprung für diese Beobachtungen könnte in den realen Eigenschaften der Gasdiffusionsschichten (GDL) des Stacks liegen, die nicht vom Simulationsmodell abgedeckt werden können. Es wird angenommen, dass durch den vorrangegangenen Sauerstoffbetrieb die GDL Sauerstoff bis zur Sättigung akkumuliert. Somit übersteigt der Sauerstoffpartialdruck im Kathodenvolumen den vom System und Betriebszustand geforderten Wert, sodass sich die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode stark über den „Normalwert“ anhebt. Mit dem S-L Umschaltprozess wird schlagartig die Sauerstoffversorgung herabgesetzt und das Kathodenvolumen mit einem Stickstoffvolumenstrom zunehmend geflutet. Dies verdrängt den akkumulierten Sauerstoff aus der GDL, was zu einer kurzzeitigen Sauerstoffunterversorgung des Stacks führt. Mit der Bereitstellung der optimalen Stöchiometrie des angestrebten Betriebszustandes können sich jedoch die Zellspannungen erholen, womit sich das System wieder stabilisiert.

Die Anpassung der Brennstoffzellenbetriebsstrategie hinsichtlich der Minimierung von Degradation und Instabilitäten umfasst in Untersuchungskategorie 2 die Erweiterung der Kathodenvolumenstromregelung. Hiermit sollen präventiv die in AP 3.1.2 identifizierten Spannungseinbrüche vermieden werden. Somit soll der Potentialübergang aus dem reinen Sauerstoff- in den Luftbetrieb stabilisiert werden.

Wie bereits aus AP 3.1.2 bekannt, wird die Änderung der Sauerstoffkonzentration von 100 % zu 20,9 % mittels der Rampenfunktion, den Berechnungen der Volumenströme von Sauerstoff und Stickstoff sowie dem iterativen Berechnungsprinzip (Abbildung 32) unter Verwendung von Massenflusscontrollern (MFCs) umgesetzt. Die unter AP 3.2.1 entwickelte Erweiterung der Kathodenvolumenstromregelung umfasst die Steuerung der Stöchiometrie innerhalb des Umschaltprozesses.

Der vom O_2 -MFC eingestellte Volumenstrom ist abhängig von der vorgegebenen Stöchiometrie. Da die Stöchiometrie von 4 auf 2,2 aus dem Sauerstoff- in den Luftbetrieb für Stromstärken > 100 A abgesenkt wird, fällt der Sauerstoffvolumenstrom schlagartig ab. Ziel der angepassten Kathoden-Volumenstromregelung ist es, diesen Sprung auszuregeln und den Kathodenvolumenstrom kontinuierlich auf seinen Sollwert anzuheben. Hierzu wird die Kathodenstöchiometrie pro Iterationsschritt innerhalb des Umschaltprozesses angepasst. Dies erfolgt mittels Formel 7, die die Änderung der Stöchiometrie pro Samplezeit t_s berechnet.

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{t_U} \cdot t_S [-]$$

Formel 7

- λ_1 : Stöchiometrie zum Beginn der Umschaltung [-]
- λ_2 : Stöchiometrie zum Ende der Umschaltung [-]
- t_U : Umschaltdauer [ms]
- t_S : Sempelzeit = 10 [ms]

Analog zur Anpassung der Sauerstoffkonzentration (AP 3.1.2), wird hier der aktuelle Sollwert der Stöchiometrie $\lambda_{soll}(t)$ anhand des folgenden Berechnungsprinzips in Abbildung 72 ermittelt.

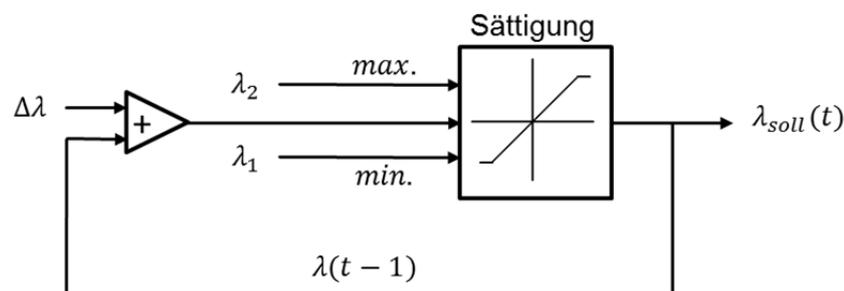


Abbildung 72: Berechnungsprinzip des aktuellen Sollwertes des Kathoden-Lambdas.

Mit den Berechnungen zur Sauerstoffkonzentrationsänderung unter AP 3.1.2 wird hier nach folgendem Prinzip der aktuelle Sollwert des Sauerstoff- und Stickstoffvolumenstroms ermittelt (vgl. Abbildung 73).

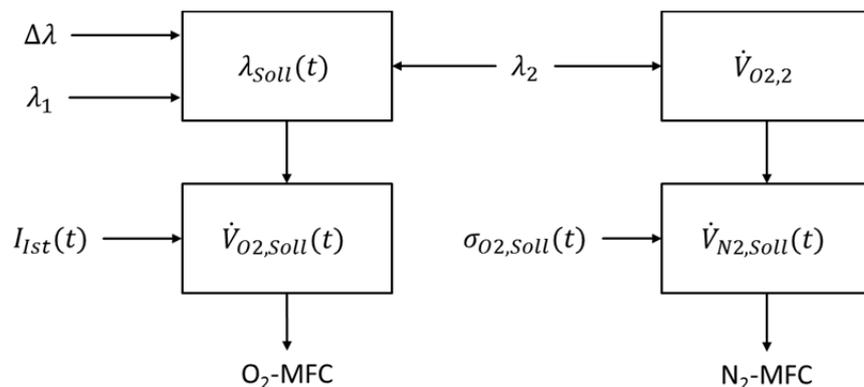


Abbildung 73: Modifizierter Algorithmus zur Volumensromberechnung O2 und N2.

Dabei wird nach Abbildung 72 der aktuelle Stöchiometriewert $\lambda_{soll}(t)$ berechnet, der an den modifizierten Algorithmus zur Berechnung des Sauerstoffvolumenstroms übergeben wird. Die Berechnung des Stickstoffvolumenstroms ist abhängig vom geforderten Sauerstoffvolumenstrom. Um den Stickstoffvolumenstrom durch die Anpassung der Stöchiometrie nicht zu beeinflussen, wird hier der benötigte Sauerstoffvolumenstrom anhand der Stöchiometrie für das Ende der Umschaltung berechnet.

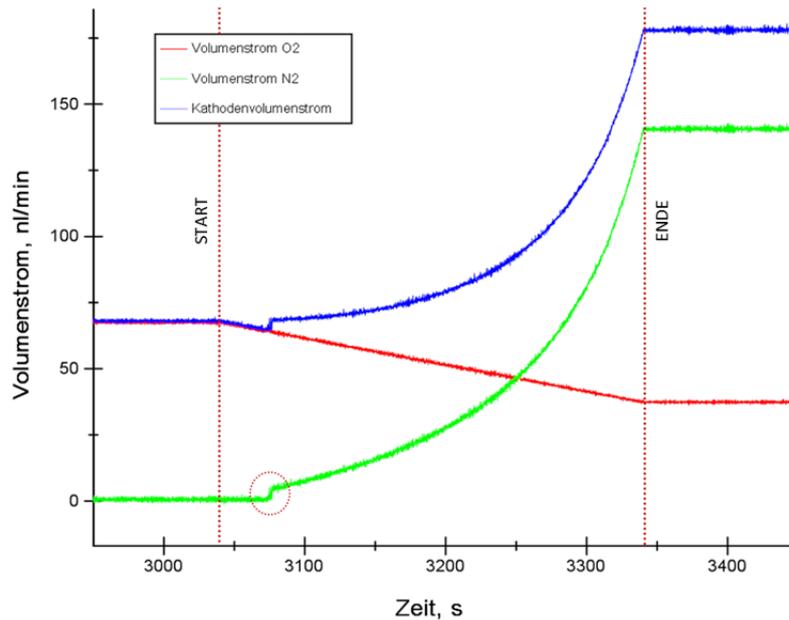


Abbildung 74: Kathodenvolumenstrom, Sauerstoffvolumenstrom und Stickstoff-volumenstrom des Umschaltprozesses S-L.

Abbildung 74 stellt exemplarisch den Umschaltprozess aus dem Sauerstoff- in den Luftbetrieb dar. Hierfür wurde eine Umschaltzeit von 5 Minuten gewählt sowie eine Stöchiometrie von 4 für den Sauerstoffbetrieb und eine Stöchiometrie von 2,2 für den Luftbetrieb. Die senkrecht gestrichelten Linien markieren den Start und das Ende des Umschaltprozesses. Somit ist gleich zu Beginn des Prozesses auffällig, dass die Änderung des Stickstoffvolumenstroms verspätet einsetzt. Dies ist mit der minimal einstellbaren Sollwertänderung des N2-MFC's zu begründen, da dieser in seinem Stellbereich limitiert ist. Aufgrund dieses Verhaltens resultiert die hier markierte Stufe im Volumenstromverlauf des Stickstoffes sowie der zum Beginn des Umschaltprozesses absinkende Kathodenvolumenstrom. Die Funktionsweise der innerhalb von AP 3.2.1 entwickelten Stöchiometrieangepassung ist in Abbildung 74 anhand der roten Kurve ersichtlich, welche den Sauerstoffvolumenstrom repräsentiert. Aufgrund der direkten Proportionalität des Sauerstoffvolumenstroms zur Stöchiometrie zeichnet sich ein linearer Verlauf über die Umschaltzeit ab. Die Addition der Volumenströme Stickstoff und Sauerstoff ergibt den gesamten Volumenstrom innerhalb des Kathodenvolumens des Brennstoffzellensystems. Der gesamte Kathodenvolumenstrom (blaue Kurve) folgt bei dem Umschaltprozess zunächst ein langsamen Anstieg, der mit der Zeit zunimmt. Aufgrund der Vorüberlegung aus AP 3.1.2 ist dieses Verhalten erwünscht, da die Kathode während der Umschaltung kontinuierlich mit Sauerstoff versorgt werden muss. Folgende Tabelle listet die Versuchsparameter der erweiterten experimentellen Arbeiten auf, die zur Untersuchung der modifizierten Kathodenvolumenstromregelung gewählt wurden. Hierbei wird sich auf den mittleren und oberen Betriebsbereich des Brennstoffzellensystems beschränkt, da festgestellt wurde das sich für Stromstärken von 120 A und 200 A genauere Aussagen bzgl. der Umschaltung treffen lassen. Zusätzlich wurden zwei Variationen der Umschaltzeit von 5 Minuten und 1 Sekunde aufgenommen, um erste Aussagen über die Verkürzung der Umschaltzeit treffen zu können.

Tabelle 8: Parameterkombination der Untersuchungskategorie 2.

Stackstrom	Umschaltzeit	Luftbetrieb $C_{O_2} = 20,9 \%$		Sauerstoffbetrieb $C_{O_2} = 100 \%$	
		Stöchiometrie	Stack-Temperatur	Stöchiometrie	Stack-Temperatur
120 A	5 min	2,2	59,5°C	4	57,5°C
	1 min				
	5 s				
200 A	5 min	2,2	60°C	4	60°C
	1 min				
	5 s				

Abbildung 75 fasst die Ergebnisse der Parameterkombination aus den experimentellen Arbeiten unter AP 3.2.1 (Tabelle 8) zusammen. Dargestellt werden entsprechend für die Stackströme 120 A und 200 A die Stackspannungen und die minimale Zellspannungen in Abhängigkeit der Versuchszeit. Des Weiteren werden die Zellennumpenpaare über die gleiche Zeitachse wie die von den vorhergegangenen Diagrammen abgebildet. Hiermit können die min. oder max. Zellspannungen des Stacks lokalisiert werden. Mit den berechneten Werten der relativen Feuchte (siehe 3.2.1 b) am Stack-Kathodenausgang, werde zudem die Entwicklungen der Feuchtigkeit innerhalb des Kathodenvolumens erläutert. Der Verlauf des Kathodenvolumenstroms während der Umschaltprozedur wird ebenfalls für die jeweiligen Stack-Ströme aufgezeichnet, so dass Korrelationen zu den Zellspannungen und der relativen Feuchte innerhalb der Kathode bestimmt werden können. An den Spannungsverläufen in Abbildung 75 ist zu erkennen, dass die Spannungseinbrüche am Ende des Umschaltprozesses bestehen bleiben. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus AP 3.1.2 ist dabei keine Verbesserung oder Verschlechterung zu erkennen. Im weiteren Vergleich zeigt sich, dass die minimale Zellspannung stets im vorderen Bereich des Stacks bzw. direkt am Manifold des Brennstoffzellensystems liegt, wie auch die Simulationsergebnisse gezeigt haben. Anhand der Volumenströme ist das Verhalten der Kathodenvolumenstromregelung zu erkennen, dass sich ebenso in der Darstellung der relativen Feuchte widerspiegelt. Die erweiterten experimentellen Arbeiten unter AP 3.2.1 zeigen, dass eine Anpassung der Stöchiometrie während des Umschaltprozesses keinen Einfluss auf den Spannungsverlauf des Brennstoffzellensystems nimmt. Jedoch wird ersichtlich, dass eine Reduzierung der Umschaltzeit realisierbar ist. Daraus resultiert, dass für Umschaltzeiten von wenigen Sekunden ein neuer Ansatz der Umschaltung zwischen dem Sauerstoff- und Luftbetrieb (vice versa) entwickelt werden muss.

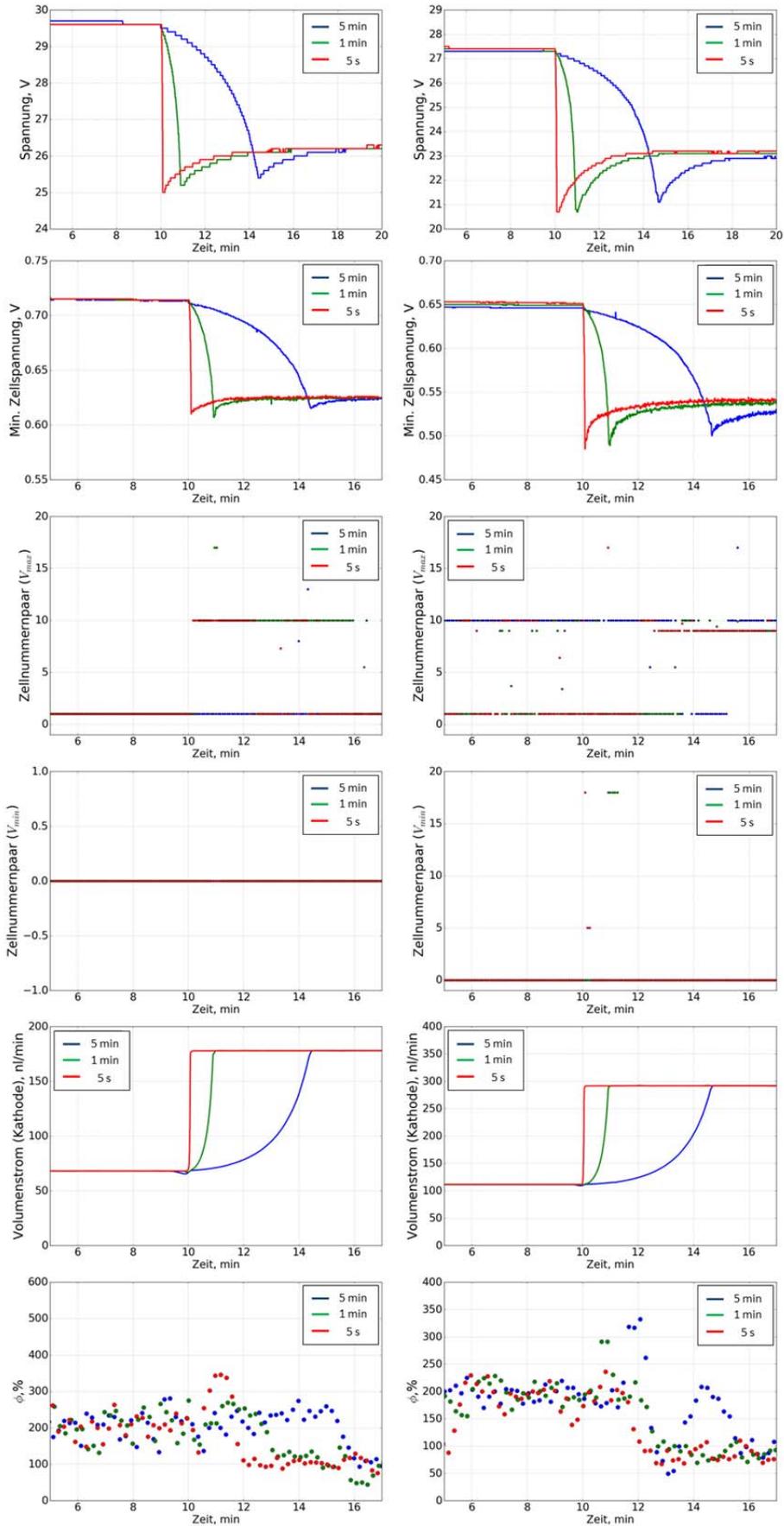


Abbildung 75: Ergebnisse der Parameterkombination Untersuchungskategorie 2.

Untersuchungskategorie 3: Verhalten bei schnellen passiven Kaltstarts und dynamische Effekte

Der Betrieb einer Brennstoffzelle bei Temperaturen unter 0°C wurde in AP 3.1.2 untersucht. Bei den Versuchen in diesem Arbeitspaket wurden die wichtigsten Parameter, die einen besonders großen Einfluss auf das Kaltstartverhalten haben, variiert.

Einfluss der Verkleinerung des Kühlmittelkreislaufes

Wie in AP 3.1.2 festgestellt, ist ein Kaltstart bei niedrigen Temperaturen mit dem anfangs geplanten Kühlmittelkreislauf nicht möglich. Dafür wurde in diesem Arbeitspaket eine Lösung entwickelt und umgesetzt. Um den Stack schneller zu erwärmen und einen Kaltstart des HD4-Systems zu ermöglichen, wurde ein Bypass in den Kühlmittelkreislauf eingebaut.

Anhand des verfahrenstechnischen Schemas aus Abbildung 76 ist die Funktionsweise des Plattenwärmeübertrager-Bypasses (PWÜ-Bypass) dargestellt. Der passive Kaltstart des Stacks wird durch das Entkoppeln des Huber Temperiergerätes ermöglicht. Dazu muss zunächst das Ventil V-1 geöffnet werden, um den kontinuierlichen Volumenstrom des Kühlmediums zu gewährleisten. Erst im Anschluss schließt sich das Ventil V-2, womit der PWÜ aus dem Kühlkreislauf des Stacks entkoppelt wird. Nun stellt der Stack selbst die einzige Wärmequelle im Kreislauf dar. Mit der permanenten Zirkulation des Kühlmediums durch den Stack und den PWÜ-Bypass wird dieses ausschließlich durch die Wärmeleistung der elektrochemischen Reaktion innerhalb der Zellen des Stacks erwärmt.

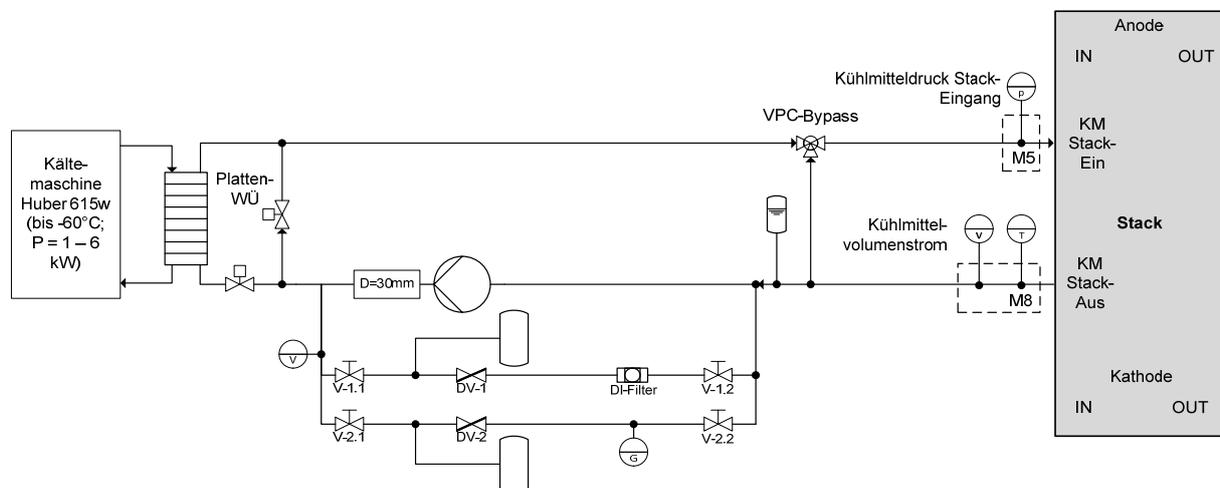


Abbildung 76: Verfahrensschema des Kühlkreislaufes von BeZel-Teststand.

Die Masse des Kühlmittelkreislaufes (großer oder kleiner Kreislauf) hat einen Einfluss auf das Kaltstartverhalten der Brennstoffzelle. In Abbildung 77 sind die Versuche mit großem oder kleinem Kreislauf bei Temperaturen von ca. -10°C gegenübergestellt.

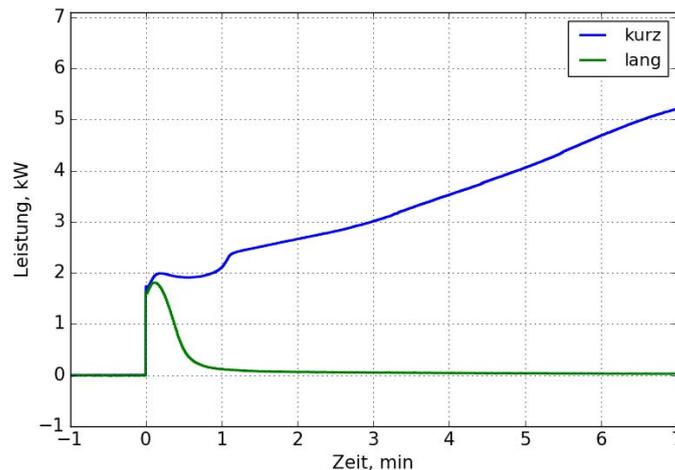


Abbildung 77: Vergleich von Kaltstarts mit großem oder kleinem Kreislauf (Startbedingungen: ca. -10°C, 0,6375 V).

Wie man in Abbildung 77 sehen kann, sind Kaltstarts bei dieser Temperatur mit dem großen Kreislauf nicht durchführbar. Dagegen dauert der Kaltstart bei -10°C mit dem kleinen Kreislauf nur 70 Sekunden. Die Erklärung für diesen Einfluss liegt an den zu erwärmenden Massen der beiden Kühlkreisläufe. Die Masse des gesamten Kühlmittels, aller Leitungen und Komponenten müssen bei einem Kaltstart mit dem großen Kreislauf von der BZ erwärmt werden. Beim kleinen Kreislauf fließt das Kühlmittel über einen Bypass direkt vom KM-Ausgang zum KM-Eingang der BZ. Deswegen erreicht die BZ bei einem Kaltstart mit dem kleinen Kreislauf früher Temperaturen von über 0°C und kann somit früher 60 % der Maximalleistung bereitstellen.

Die Benutzung des kleinen Kühlmittelkreislaufes verkürzt die Startzeit nachweislich. Deshalb wurden alle nachfolgenden Versuche mit dem kleinen Kühlkreislauf durchgeführt.

Einfluss der Starttemperatur

Der Hauptfaktor, der sich auf das Verhalten des Systems beim Kaltstart auswirkt, ist die Starttemperatur der BZ sowie die Entwicklung der Temperatur während des Kaltstarts. Die Eisbildung sowie die Enteisung sind abhängig von der Temperatur. Die Kaltstartzeit erhöht sich mit der Verringerung der Temperatur. Die BZ benötigt dann mehr Zeit bis zum Erreichen des Auftaupunktes, die Leistung wird also erst später bereitgestellt. Das Verhalten beim Kaltstart in Bezug auf die Starttemperatur kann in drei Bereiche eingeteilt werden: bei ca. -20°C, bei ca. -10°C und oberhalb von -5°C.

Das Verhalten im potentiostatischen Betrieb bei Raumtemperatur ist in Abbildung 78 dargestellt. Es ist zu sehen, dass der Start problemlos funktioniert. Nach weniger als 1 Sekunde erreicht der Stack 60 % der nominalen Leistung.

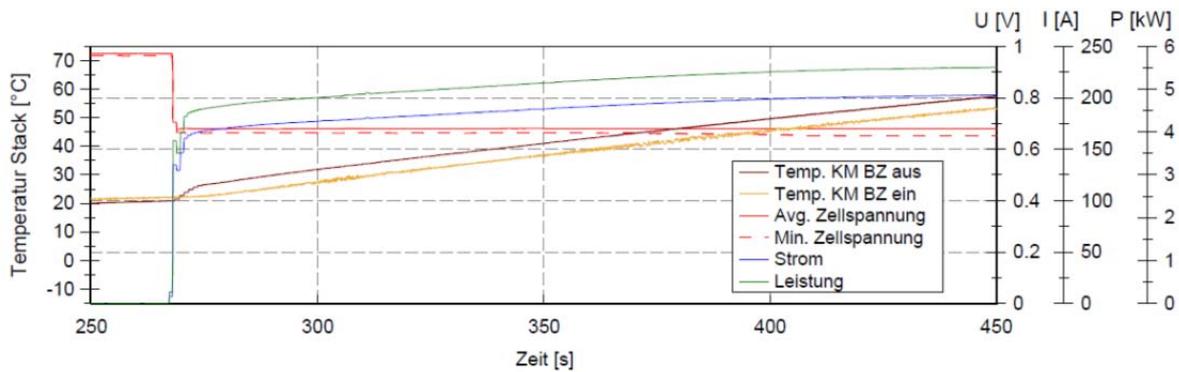


Abbildung 78: Start bei einer Temperatur von ca. +20°C mit einer Startspannung von 0,6375 V/Zelle.

Stack Starttemperatur von ca. -20°C

Ein Kaltstart bei ca. -20°C dauert mehr als 16 Minuten. Ein typischer Kaltstart für diese Starttemperatur ist in Abbildung 79 dargestellt. Wie im Diagramm zu sehen ist, durchläuft die Brennstoffzelle dabei vier Phasen, diese treten reproduzierbar auf.

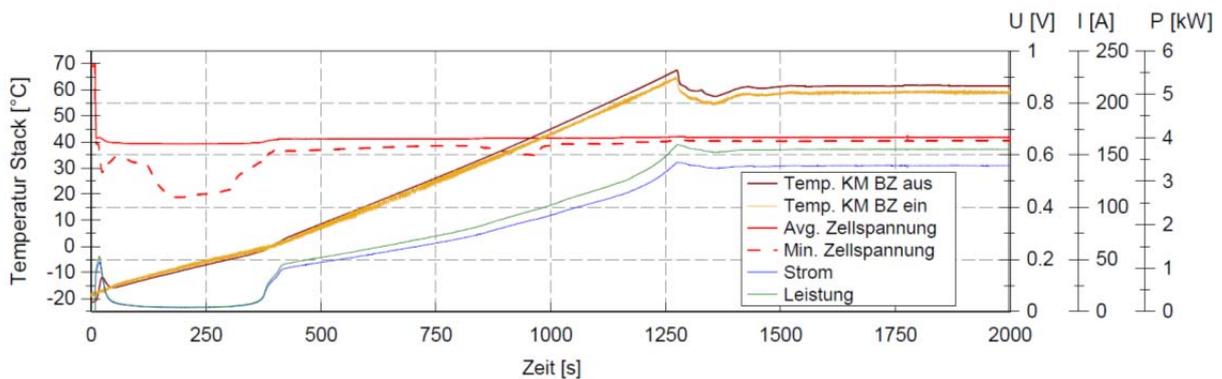


Abbildung 79: Kaltstart bei einer Temperatur von ca. -20°C mit einer Startspannung von 0,6375 V/Zelle und einer Spüldauer von 3 Minuten.

1. Nach dem Anfahren lässt sich ein Leistungspeak erkennen, dieser dauert jedoch nur kurz und bricht danach wieder ein. Der Leistungswert bei diesem Peak ist abhängig vom Wasserinhalt der Zellen beim Einfrieren.
2. In der zweiten Phase kommt es zur Eisbildung in den Zellen. Durch die Stromabnahme bildet sich Produktwasser, dieses Wasser führt zu einer Vereisung an den Zellen, einer Verkleinerung der aktiven Fläche und somit einer verminderten Leistungsfähigkeit des Stacks. Die Leistung verbleibt auf einem Niveau nahe null, bis die Zellen die Temperatur zum Abtauen des Eises erreicht haben. Sollte die in Wärme umgewandelte Energie nicht ausreichen, um den Schmelzpunkt zu erreichen, kommt es zum Erliegen der Reaktion in den Zellen, in diesem Fall ist kein Kaltstart möglich.

3. Wenn der Schmelzpunkt erreicht wird steigt die Leistung sprunghaft an. Es befindet sich nun kein Eis mehr in den Zellen. Die GDL und die aktive Katalysatorfläche sind wieder frei, die Brennstoffzelle arbeitet normal. Die Leistung erreicht einen Wert von ca. 30 % der Maximalleistung (d.h. 1,2 kW).
4. Nach diesem sprunghaftigen Anstieg kommt es im weiteren Verlauf zu einem abgeschwächten aber exponentiell verlaufenden Anstieg der Leistung, bis 60 % der Maximalleistung erreicht wurden. Wahrscheinlich entsteht diese Entschleunigung aufgrund des tauenden Eises, das die Zellen mit Wasser flutet.

Stack Starttemperatur von ca. -10°C

Ein Kaltstart bei ca. -10°C mit dem kleinen Kühlmittelkreislauf dauert weniger als 2 Minuten. Ein typischer Kaltstart für diese Starttemperatur ist in Abbildung 80 dargestellt. Wie im Diagramm zu sehen ist, ist nur ein geringfügiger Leistungsabfall beim Starten nach Phase 1 zu erkennen. Dies liegt daran, dass die Stacktemperatur schon ca. 0°C erreicht hat.

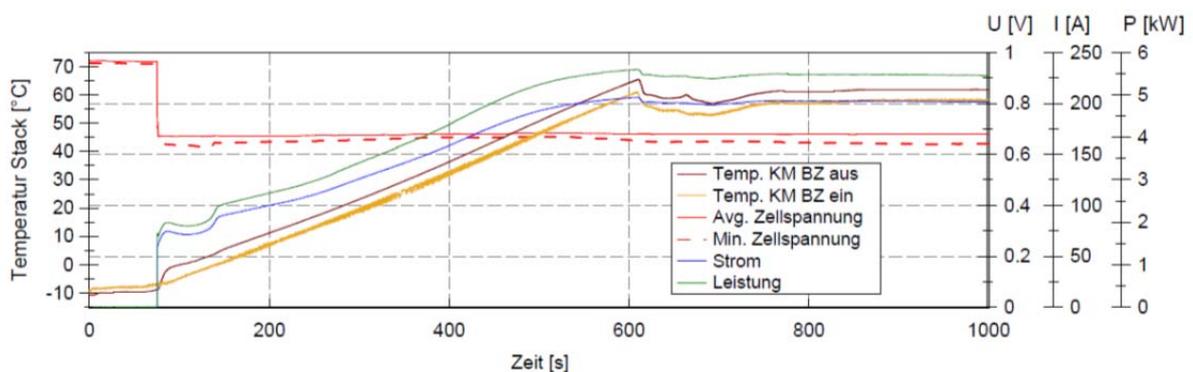


Abbildung 80: Kaltstart bei einer Temperatur von ca. -10°C mit einer Startspannung von 0,6375 V/Zelle und einer Spüldauer von 3 Minuten.

Stack Starttemperatur oberhalb von -5°C

Die Starttemperatur am Kühlmittelausgang der BZ betrug mehr als -5°C, schon nach 19 Sekunden konnte das System die angestrebte Leistung von 2,4 kW (60 % der nominalen Leistung) erreichen. Ein schneller passiver Kaltstart bei Temperaturen von -5°C ist problemlos möglich.

Es lässt sich nicht genau sagen wann die Temperatur an der Membran 0°C erreicht. Die Temperatur wird am Kühlmittelleingang und -Ausgang gemessen. Die Membrantemperatur kann nicht erfasst werden. Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass die Membran-Elektrode-Einheit (MEA) die Temperatur von 0°C nach 19 Sekunden erreicht hat.

Bei Starttemperaturen oberhalb von -5°C gibt es kein typisches Kaltstartverhalten mehr. Der Start ähnelt einem Start bei Temperaturen oberhalb von 0°C, bei dem es nicht zur Ausbildung von Eis kommt. Bei dieser Starttemperatur fiel die Leistung nicht ab, sondern stieg sprunghaft an.

In den Abbildung 81 und Abbildung 82 sind mehrere Versuche bei verschiedenen Starttemperaturen im Vergleich zu sehen. In Abbildung 81 ist zu erkennen, dass ein Start bei Raumtemperatur ähnlich wie ein Kaltstart bei -5°C nur 0,8 Sekunden dauert. In beiden Diagrammen kann man den Einfluss der Temperatur bei einem Kaltstart sehen: Je niedriger die Starttemperatur ist, desto länger dauert der Kaltstart, da der Stack mehr Wärme bzw. Zeit braucht, um eine Temperatur von 0°C zu erreichen.

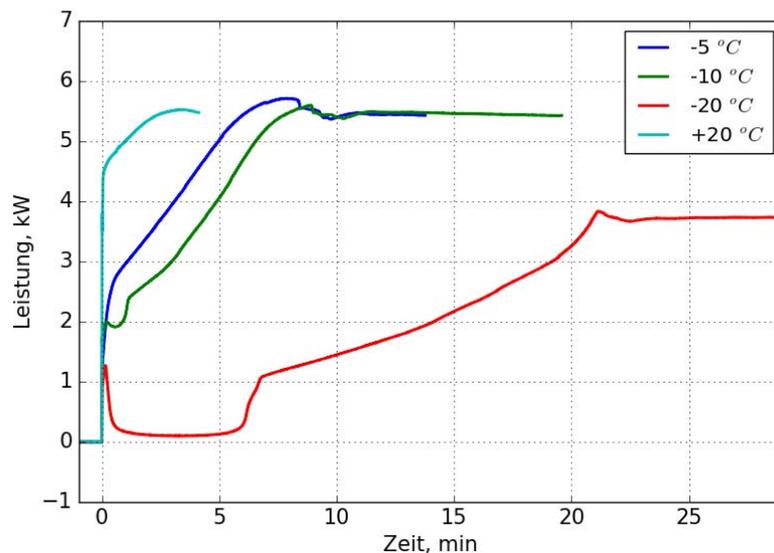


Abbildung 81: Vergleich von Versuchen mit verschiedenen Starttemperaturen (0,6375 V).

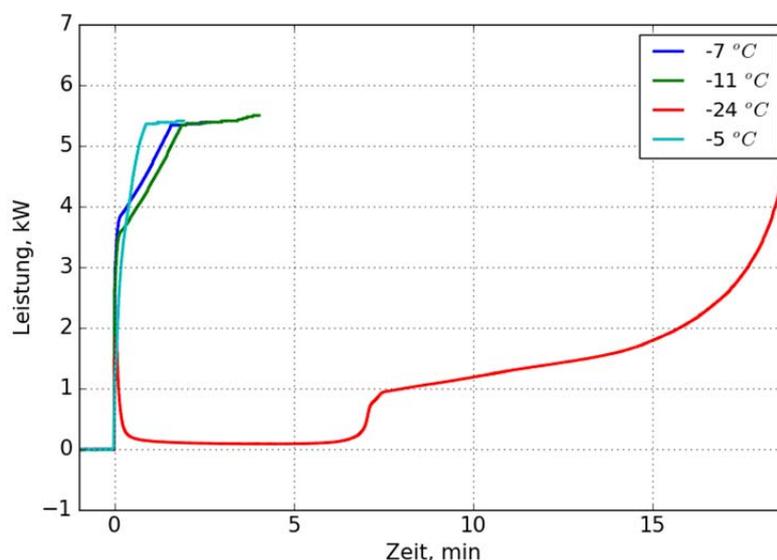


Abbildung 82: Vergleich von Kaltstarts mit verschiedenen Starttemperaturen (0,55 V).

Nach jedem Kaltstart wurden elektrochemische Impedanzmessungen durchgeführt. In Abbildung 83 sind die damit gemessenen Membranwiderstände der einzelnen Zellen im Stack bei der Messung im Lastbereich mit 100 A dargestellt. Die Membranwiderstände beziehen sich dabei auf eine aktive Zellfläche von 198 cm^2 . Messposition 1 steht in dieser

Darstellung für die vorderste Zelle in dem Stack, an der sich die Zu- und Ableitung der Gase und des Kühlmediums befinden. Messposition 40 steht entsprechend für die hinterste Zelle.

Wie in Abbildung 83 zu sehen ist, steigen die Membranwiderstände beim Kaltstart mit -20°C gegenüber den Kaltstarts mit -5°C und -7°C an. Dies ist auf eine Verringerung des Wassergehaltes in der Membran aufgrund vermehrter Eisbildung zurückzuführen.

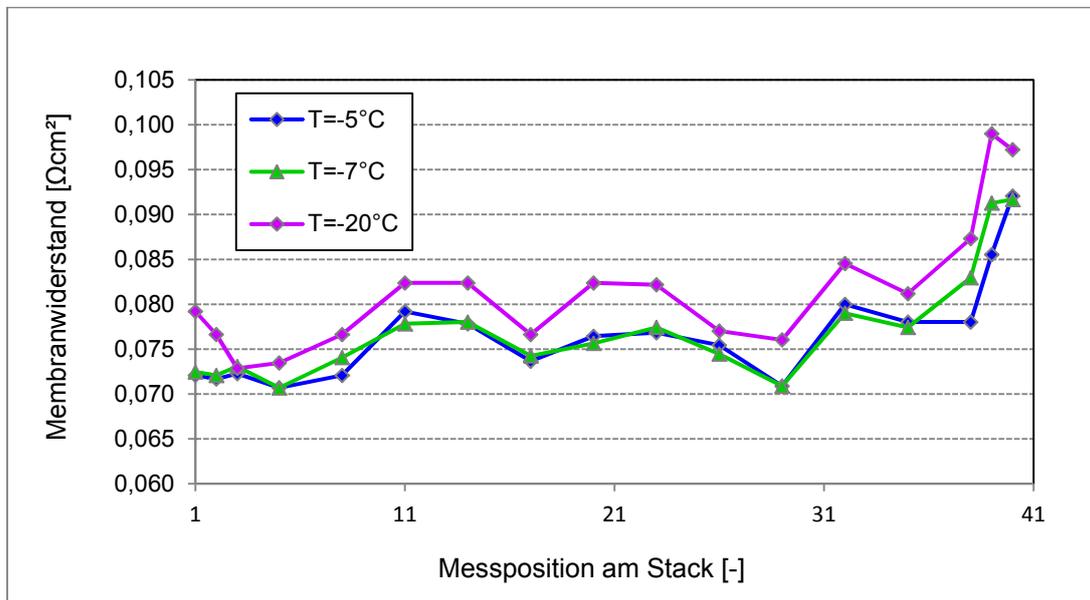


Abbildung 83: Membranwiderstände bei verschiedenen Kaltstarts im Sauerstoffbetrieb ($\lambda = 4$; $I = 100$ A).

Einfluss der Startspannung

Die Startspannung ist ein wichtiger Faktor für den Kaltstart. Die Startspannung wird von der Starttemperatur beeinflusst. Die Zeit bis zum Erreichen von 60 % der nominalen Leistung erhöht sich mit sinkender Starttemperatur. Im Folgenden werden einige Beispiele dieser Untersuchung dargestellt.

Werden die beiden Versuche bei Temperaturen oberhalb von -10°C in Abbildung 84 verglichen, zeigt sich, dass die Kaltstartzeit bei dem Versuch mit der Startspannung von 0,55 V um 95 % geringer ist als die Kaltstartzeit bei dem Versuch mit einer Startspannung von 0,6375 V. Durch die niedrigere Spannung stellt sich eine höhere Stromstärke des Stacks ein, wodurch mehr thermische Energie freigesetzt wird.

Wie man in der Abbildung 84 sehen kann, ist ein Kaltstart mit niedrigerer Spannung schneller, da die Brennstoffzelle bei niedrigen Startspannungen mehr Energie in Wärme umwandelt und somit bei einem Kaltstart schneller 0°C erreicht werden. Es wird vermutet, dass bei steigender Stromdichte mehr Eis in der GDL und weniger Eis auf der MEA gebildet wird. Die aktive Fläche des Katalysators wird bei höheren Stromdichten also weniger durch Eis blockiert. Es gibt aber auch eine untere Spannungsgrenze für die Durchführung eines Kaltstarts, da eine zu geringe Spannung bzw. ein Kurzschluss die Zellen beschädigen könnte.

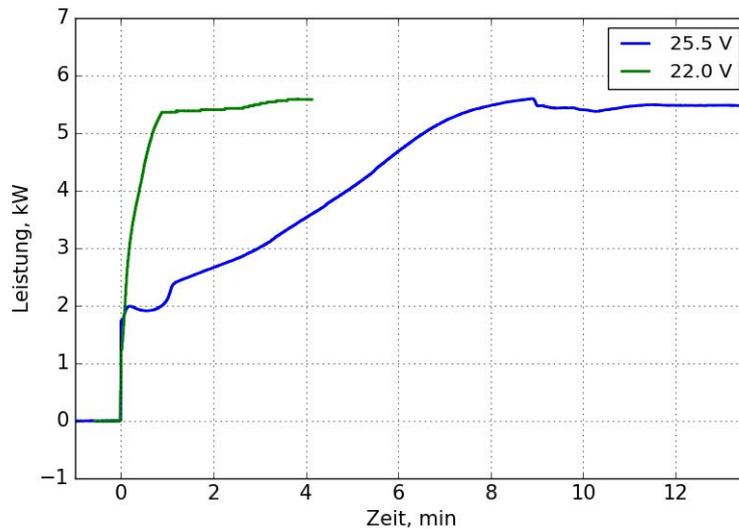


Abbildung 84: Vergleich von Kaltstarts bei Temperaturen von ca. -10°C mit $0,6375\text{ V}$ oder $0,55\text{ V}$ Startspannung (Spüldauer von 3 Minuten).

Wenn die Versuche bei tiefen Temperaturen verglichen werden (Abbildung 85), bestätigt sich die Aussage, dass kleinere Startspannungen ($U < 0,6373\text{ V/Zelle}$) die Kaltstartfähigkeit des Systems verbessern. Bei Starttemperaturen nahe -20°C ist der Effekt nicht so hoch wie bei Starttemperaturen oberhalb -10°C .

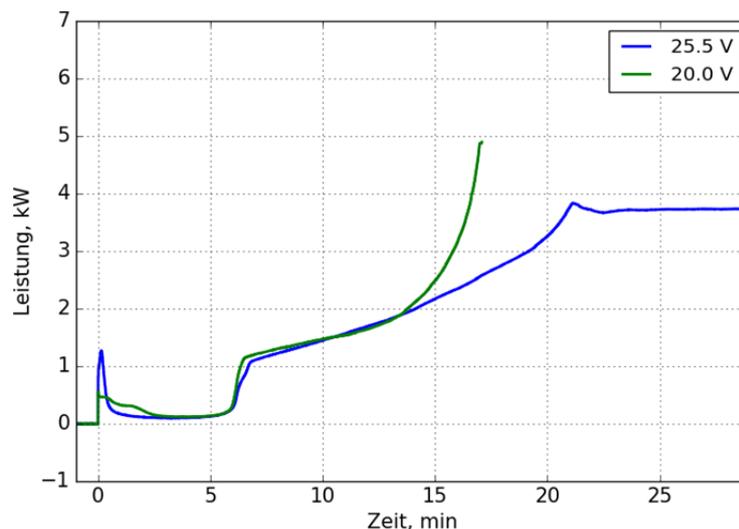


Abbildung 85: Vergleich von Kaltstarts bei Temperaturen von ca. -20°C mit $0,6375\text{ V}$ oder $0,5\text{ V}$ Startspannung (Spüldauer von 3 Minuten).

Einfluss der Spülzeit

Um das System auf einen Kaltstart vorzubereiten, werden die Kathode mit Stickstoff und die Anode mit Wasserstoff gespült. Es wurde untersucht, wie sich die Spüldauer auf das Kaltstartverhalten auswirkt.

In Abbildung 86 ist zu sehen, dass eine längere Spüldauer den Kaltstart verkürzt. Bei einer Starttemperatur von ca. -20°C und einer Spannung von $0,55\text{ V}$ dauert der Kaltstart anstatt

16,7 Minuten (3 Minuten Spüldauer) 13,3 Minuten (5 Minuten Spüldauer), d.h. eine Verkürzung der Kaltstartdauer um 20 %. Da beim Starten weniger Wasser in den Zellen ist, findet weniger Eisbildung statt und die Temperaturen können schneller auf 0°C steigen. Diese Verbesserung ist jedoch eingeschränkt, da die Membranen für den Kaltstart über einen optimalen Wassergehalt verfügen sollten. (nicht zu feucht und nicht zu trocken). Die optimale Spüldauer dieses Versuches lässt sich daher zwischen 5 und 10 Minuten eingrenzen.

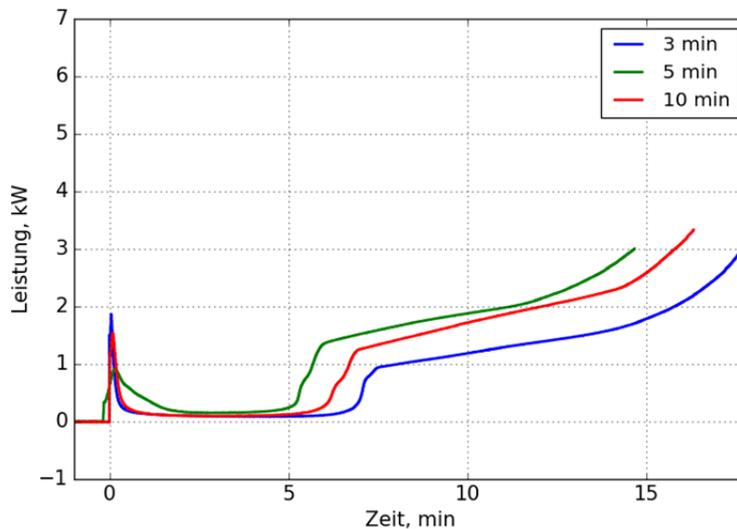


Abbildung 86: Vergleich von Kaltstarts mit 3, 5 oder 10 Minuten Spüldauer (Startbedingungen: ca. -20°C; 0,55 V).

c) Entwicklung der angepassten Brennstoffzellenbetriebsstrategien mit wissensbasierten Sollwertvorgaben

Untersuchungskategorie 1: Betrieb mit Luft bei reduzierter Stöchiometrie sowie Betrieb bei erhöhter Sauerstoffkonzentration

Wie zuvor erwähnt, sollte die relative Feuchte des Kathodenabgases im Luftbetrieb zwischen 90 % und 110 % betragen. Um dies zu erreichen, können die Betriebsparameter nach Formel 5 angepasst werden. Abbildung 87 zeigt die so berechneten Isolinien der relativen Feuchte am Kathodenausgang in Abhängigkeit von der eingestellten Stöchiometrie und der Abgastemperatur. Zudem sind in der Abbildung 87 die Isolinien der relativen Feuchte für eine erhöhte Sauerstoffeingangskonzentration von 50 % sowie für den Betrieb mit reinem Sauerstoff dargestellt.

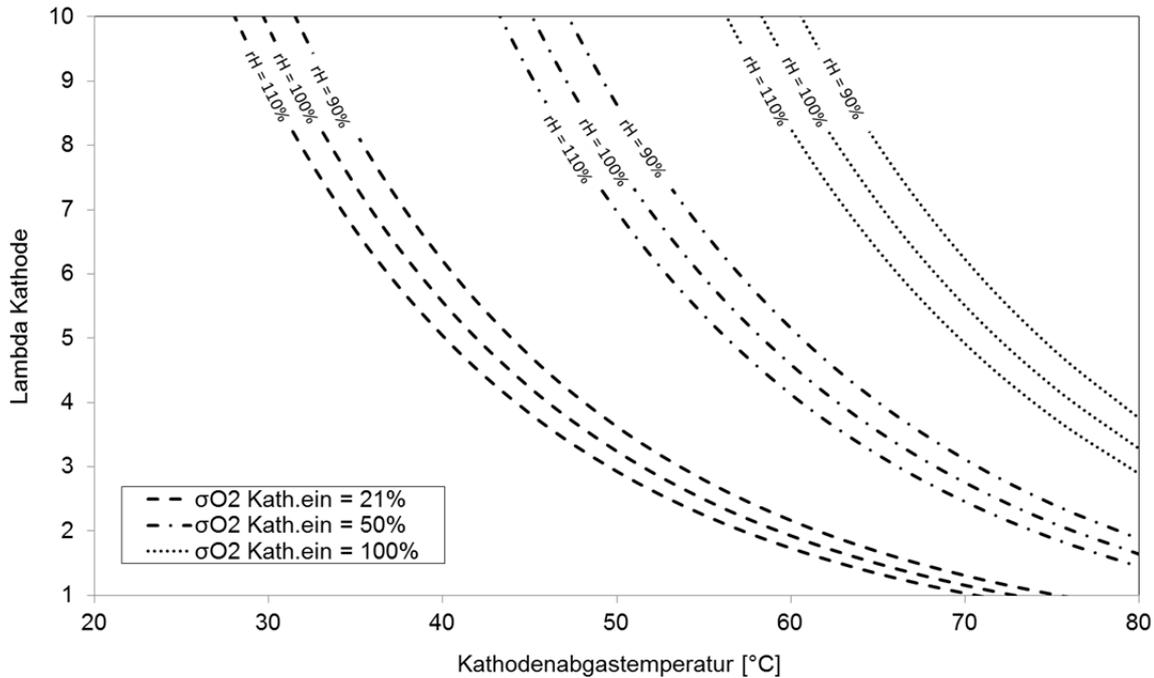


Abbildung 87: Relative Feuchte des Kathodenabgases für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen in Abhängigkeit von der Stöchiometrie und der Kathodenabgastemperatur.

In dem Diagramm ist der Feuchteanstieg mit der Sauerstoffkonzentration gut zu erkennen. Dies hängt mit dem geringeren Kathodenvolumenstrom zusammen, der bei höheren Sauerstoffkonzentrationen notwendig ist, um eine vergleichbare Stöchiometrie zu erreichen (vgl. Formel 1). Je geringer der Volumenstrom ist, desto höher ist der Wasserdampfpartialdruck des Kathodenabgases und somit die relative Feuchte.

Bei den angepassten Betriebsstrategien im statischen Betrieb der Brennstoffzelle sollte sich die Vorgabetemperatur nach der eingestellten Stöchiometrie sowie kathodenseitigen Sauerstoffkonzentration richten, um die in AP 3.1.4 beschriebenen Degradationseffekte zu minimieren und die Betriebsstabilität zu verbessern. Als Optimierungsansatz werden die Temperaturen für die weiteren Messungen im Luftbetrieb so gewählt, dass die relative Feuchte am Kathodenausgang 100 % beträgt.

Untersuchungskategorie 2: Umschaltung zw. Luft-/Sauerstoffbetrieb

Die experimentellen Ergebnisse sowie die Ergebnisse der Simulation zeigen, dass der kritische Parameter für eine Umschaltung aus dem Luft- in den Sauerstoffbetrieb oder umgekehrt der kathodenseitige Sauerstoffpartialdruck ist. Des Weiteren wird ersichtlich, dass ein Umschaltprozess im oberen Lastbetrieb am stabilsten und zuverlässigsten ablaufen kann und somit Spannungseinbrüche der minimalen Zellspannung vermieden werden können.

Da die Arbeiten in AP 3.1.1 und AP 3.2.1 im Hinblick auf eine angepasste Brennstoffzellenbetriebsstrategie geplant und durchgeführt wurden, konnte die Entwicklung direkt in der Teststands-Steuerungssoftware durchgeführt werden. Durch die Vorgabe der optimalen

Sollwerte basierend auf AP 3.1 und 3.2 wurde zunächst die Umschaltung hinsichtlich ihrer zeitlichen Optimierung weiterentwickelt.

Aufbauend auf diesen und den vorangegangenen Ergebnissen der Kathodenvolumenstromregelung für den Sauerstoff-Luft Umschaltprozess wurde ein resultierendes Regelungs- und Steuerkonzept entwickelt das einen optimierten Umschaltprozess zwischen dem Luft- und den Sauerstoffbetrieb sowie für den umgekehrten Fall ermöglichen soll.

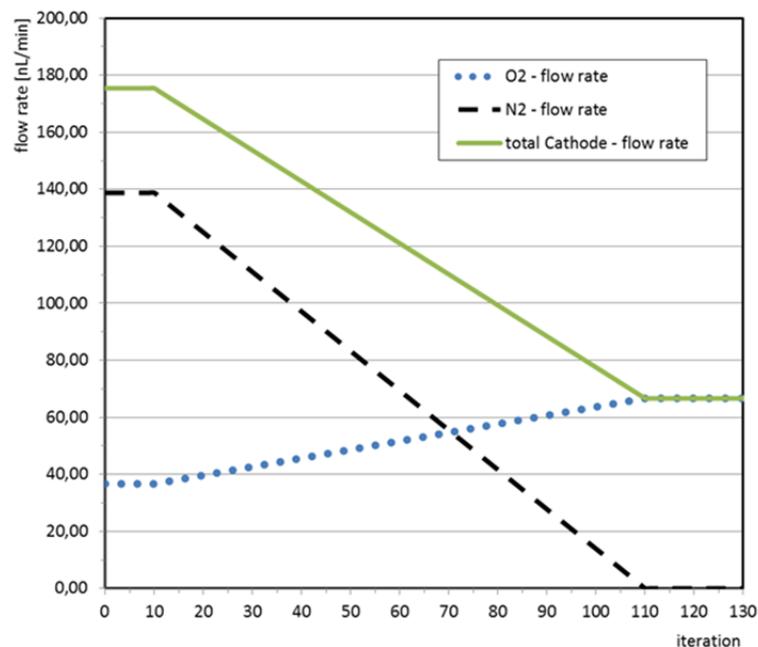


Abbildung 88: Umschaltprofil der Volumenströme innerhalb des Kathodenvolumens für den Betriebswechsel von Luft in Sauerstoff bei einer elektrischen Last von 120 A.

Abbildung 88 demonstriert den kalkulierten Verlauf der Sauerstoff und Stickstoff Volumenströme für den hier verwendeten 4 kW PEM-Brennstoffzellen-Stack bei einer elektrischen Belastung von 120 A. Abgebildet wird dabei der Umschaltprozess aus dem Luft- ($\lambda = 2,2$) in den Sauerstoffbetrieb ($\lambda = 4$).

Die Charakteristik des in Abbildung 88 dargestellten Umschaltvorgangs besteht in den Volumenstromraten des zugeführten Sauerstoffes und Stickstoffs. Für den hier abgebildeten Umschaltvorgang gilt die Bedingung, dass innerhalb der Vorgegebenen Umschaltzeit der Stickstoffvolumenstrom sich zu Null ergibt. Andererseits muss der Sauerstoffvolumenstrom innerhalb dieser Zeit den für die definierte Kathoden-Stöchiometrie entsprechenden Volumenstrom erreichen. Da die Änderungen der Sauerstoff- und Stickstoff-Volumenströme linear verlaufen, resultiert für den gesamten Kathodenvolumenstrom ebenso ein linearer, abnehmender Verlauf. Der Umschaltprozess aus dem Sauerstoff- in den Luftbetrieb erfolgt analog zu dem hier beschriebenen Vorgang des Wechsels aus dem Luft- in den Sauerstoffbetrieb. Lediglich die Verläufe der Volumenströme sind umgekehrt zu betrachten.

Die folgenden Berechnungen gelten jeweils für beide Umschaltprozesse zwischen Luft- oder Sauerstoffversorgung.

Der erste Schritt beinhaltet die Berechnung der Sauerstoff- und Stickstoffvolumenströme für den Startpunkt und den Endpunkt des Umschaltprozesses nach der Formel 3 und Formel 4. Die Start- und Endwerte werden durch die Kathodenstöchiometrie λ und der Volumenkonzentration des Sauerstoffs σ_{O_2} definiert. Daraufhin werden die Volumenstromdifferenzen für die Sauerstoff- und Stickstoffversorgung des Umschaltprozesses mittels Formel 8 und Formel 9 berechnet.

$$\Delta \dot{V}_{O_2} = \dot{V}_{O_2_End} - \dot{V}_{O_2_Start} [nL/min] \quad \text{Formel 8}$$

$$\Delta \dot{V}_{N_2} = \dot{V}_{N_2_End} - \dot{V}_{N_2_Start} [nL/min] \quad \text{Formel 9}$$

- $\Delta \dot{V}_{O_2}$: Sauerstoff Volumenstromdifferenz Umschaltprozess [nL/min]
- $\Delta \dot{V}_{N_2}$: Stickstoff Volumenstromdifferenz Umschaltprozess [nL/min]
- $\dot{V}_{O_2_End}$: Sauerstoff Volumenstrom Endwert Umschaltprozess [nL/min]
- $\dot{V}_{N_2_End}$: Stickstoff Volumenstrom Endwert Umschaltprozess [nL/min]
- $\dot{V}_{O_2_Start}$: Sauerstoff Volumenstrom Startwert Umschaltprozess [nL/min]
- $\dot{V}_{N_2_Start}$: Stickstoff Volumenstrom Startwert Umschaltprozess [nL/min]

Der nächste Schritt beinhaltet die Berechnung der Volumenstromänderungsgeschwindigkeit, die von der Umschaltdauer und der Samplezeit der Teststandssteuerung abhängt. Hier beträgt die Samplezeit $t_{sample} = 10$ ms. Die Umschaltzeit variiert zwischen 0,2 s, 1 s und 5 s.

Für das Beispiel in Abbildung 88 wurden die Iterationsschritte auf 100 gesetzt, da hier die Verläufe nicht von der Zeit sondern von den Berechnungsschritten abhängig sind. Zunächst wird die Anzahl der Iterationsschritte für die jeweilige Umschaltperiode berechnet.

$$\Delta n = \frac{t_{period}}{t_{sample}} [-] \quad \text{Formel 10}$$

- Δn : Anzahl der Iterationsschritte innerhalb der Umschaltdauer [-]
- t_{period} : Umschaltzeit [ms]
- t_{sample} : Samplezeit [ms]

Die Volumenstromänderungsgeschwindigkeit ergibt sich aus der Division der Volumenstromdifferenz (Formel 8, Formel 9) und der Anzahl der Iterationsschritte. Wird hierzu der vorangegangene Volumenstromwert der aktuellen Iteration addiert, resultiert daraus der momentane Wert des Volumenstroms während der Umschaltprozedur (vgl. Formel 11, Formel 12).

$$\dot{V}_{O_2}(n) = \frac{\Delta \dot{V}_{O_2}}{\Delta n} + \dot{V}_{O_2}(n-1) [nL/min] \quad \text{Formel 11}$$

$$\dot{V}_{N_2}(n) = \frac{\Delta \dot{V}_{N_2}}{\Delta n} + \dot{V}_{N_2}(n-1)[nL/min]$$

Formel 12

Untersuchungskategorie 3: Verhalten bei schnellen passiven Kaltstarts und dynamische Effekte

Wie in AP 3.1.2 b) gezeigt wurde, sollte das Kathodenabgas im Sauerstoffbetrieb hingegen feuchter sein, da die Konzentrationsverluste gegenüber dem Luftbetrieb wesentlich geringer sind. Damit kann die Degradation der Brennstoffzelle weiter minimiert werden, da zu hohe Temperaturen und damit das partielle Austrocknen der Membranen vermieden werden.

Nach den Ergebnissen aus den Arbeitspaketen AP 3.1.2 und 3.2.1 b) wurde eine optimale Strategie für den Kaltstart des HD4-Systems in folgenden Temperaturbereichen (oberhalb von -5°C , -10°C und -20°C) entwickelt. Damit kann ein zuverlässiger Kaltstart ohne messbare Degradation bei Temperaturen unter 0°C durchgeführt werden (siehe Abbildung 89).

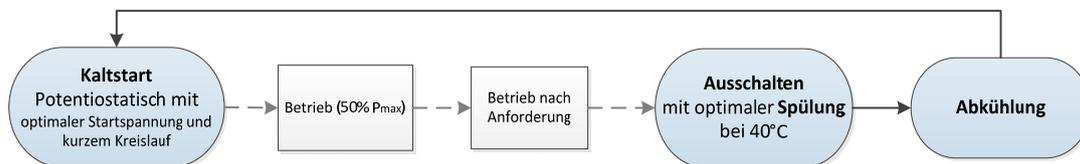


Abbildung 89: Kaltstart Betriebsstrategie für das HD4 System im O_2 -Betrieb bei $T \geq -10^{\circ}\text{C}$.

Die neu entwickelte Spülprozedur wird bei einer Temperatur von 40°C durchgeführt. Die Kathode wird dabei mit Stickstoff und die Anode mit Wasserstoff gespült. Dabei werden optimierte Parameter für jede Temperatur verwendet. Danach kann das System abgekühlt werden. Das System soll mit reinem Sauerstoff im potentiostatischen Betrieb mit optimierter Startspannung für jede Temperatur gestartet werden. Um das System zu schonen, sollte es für eine bestimmte Zeit im Referenzpunkt betrieben werden. Die Spülprozedur muss für jeden Kaltstart wiederholt werden.

3.2.1 d) Erarbeitung von Untersuchungsstrategien (Versuchsplan) zur Bewertung der entwickelten Brennstoffzellenbetriebsstrategien mit wissensbasierten Sollwertvorgaben

Betrieb mit Luft bei reduzierter Stöchiometrie sowie Betrieb bei erhöhter Sauerstoffkonzentration

Um die zuvor entwickelten Betriebsstrategien zu bewerten und die getroffenen Annahmen zu validieren, wurde für beide Betriebsarten (Luft- und Sauerstoff) die Messung einer weiteren UI-Kennlinie, im Luftbetrieb mit minimaler Stöchiometrie für den stabilen Betriebsbereich und für den Sauerstoffbetrieb bei optimierter Stöchiometrie entsprechend Tabelle 9 vorgesehen. In AP 3.2.3 sind die Ergebnisse für den Luftbetrieb exemplarisch dargestellt.

Tabelle 9: Betriebsparameter der Versuchsreihen zur Bewertung und Validierung der Betriebsstrategien im statischen Luft- und Sauerstoffbetrieb des Brennstoffzellensystems (HD4).

Bewertung der entwickelten Betriebsstrategien		
Kathodengas	Luft	Sauerstoff
Stöchiometrie (λ)	$\lambda_{\min} = 2,5$ ($I = 0 \dots 50$ A) $\lambda_{\min} = 2,2$ ($I = 50 \dots 60$ A) $\lambda_{\min} = 1,7$ ($I = 60 \dots 200$ A)	λ_{opt}
Prozedur	UI – Kennlinie	UI – Kennlinie
Betriebstemperatur (T_{KM})	T_{opt} ($rH_{\text{Kath.aus}} = 100$ %)	T_{opt}

Umschaltung zw. Luft-/Sauerstoffbetrieb

Zur Entwicklung einer zeitlich optimierten Umschaltprozedur wurden folgende Überlegungen getroffen.

Die stufenweiße Verringerung der Umschaltzeit trifft mit 0,2 Sekunden auf die hier festgelegte Untergrenze, die anhand der vorgegebenen Randbedingungen der Teststands-Hardware vorgegeben ist. Die für die Variation der Umschaltzeit benötigten technischen Vorbereitungen sind unter Arbeitspaket 3.1.2 beschrieben.

Insgesamt wurden zwei Versuchsblöcke entsprechend der hier gewählten Stackströme (120 A, 200 A) durchgeführt. Jeder Versuchsblock umfasst alle definierten Umschaltzeiten, die wie aufgelistet, von 60 Sekunden bis 0,2 Sekunden variiert werden. Für jede Variation der Umschaltzeit wurde somit zunächst der Umschaltprozess vom Luft- in den Sauerstoffbetrieb und nach einer fünfzehnminütigen Haltedauer zurück aus dem Sauerstoff- in den Luftbetrieb durchgeführt. Die Details zur Stack-Konditionierung und Versuchs-initialisierung sind der Beschreibung aus AP 3.1.2 zu entnehmen. Ebenso ist hier die Charakteristik des Verlaufs des Umschaltprozesses aus dem Luft- in den Sauerstoffbetrieb sowie aus dem Sauerstoff- in den Luftbetrieb ausführlich dargestellt. Daher beziehen sich die folgenden Erläuterungen vorrangig auf die Variation der Umschaltzeit und deren Einfluss auf die Zellspannung / Betriebsstabilität.

Tabelle 10: Parameter der Umschaltprozesse der Parameterkombination.

Stack-Strom	Umschaltzeit [s]	Luftbetrieb $C_{\text{O}_2} = 20,9$ %		Sauerstoffbetrieb $C_{\text{O}_2} = 100$ %	
		Stöchiometrie	Stack-Temperatur	Stöchiometrie	Stack-Temperatur
120 A	60	2,2	59,5 °C	4	57,5 °C
200 A		2,2	60,0 °C	4	60,0 °C
120 A	30	2,2	59,5 °C	4	57,5 °C
200 A		2,2	60,0 °C	4	60,0 °C
120 A	10	2,2	59,5 °C	4	57,5 °C
200 A		2,2	60,0 °C	4	60,0 °C
120 A	5	2,2	59,5 °C	4	57,5 °C
200 A		2,2	60,0 °C	4	60,0 °C
120 A	1	2,2	59,5 °C	4	57,5 °C
200 A		2,2	60,0 °C	4	60,0 °C

120 A	0,2	2,2	59,5 °C	4	57,5 °C
200 A		2,2	60,0 °C	4	60,0 °C

Wie die vorangegangenen Untersuchungen besteht hier das Ziel, das Betriebsverhalten eines 4 kW PEFC-Stacks bei Umschaltprozessen zwischen Luft und Sauerstoff anhand des resultierenden Regelungs- und Steuerungskonzeptes zu charakterisieren. Im Fokus stehen die Auswirkungen auf die Stackspannung, die min. und max. Zellspannungen und die relative Feuchte des Kathodenabgases. Diese Parameter werden verwendet, um die Stabilität und Haltbarkeit des PEFC-Stack-Betriebs nach einem Luft / Sauerstoff-Schaltprozess zu analysieren. In Tabelle 11 sind die Betriebsparameter und Variablen für die hier dargestellten Schaltvorgänge aufgelistet. Die statischen Betriebspunkte von Luft und reinem Sauerstoff werden durch die Kathodenstöchiometrie und die Stacktemperatur in Abhängigkeit vom Zellstrom definiert. Die hier definierten Werte basieren auf die vorangegangenen Untersuchungen im statischen Betrieb zur Optimierung des 4 kW PEFC-Stack-Betriebs.

Tabelle 11: Untersuchungsparameter des optimierten Umschaltprofils.

		Luft Operation $\sigma_{O_2} = 20,9 \%$		Sauerstoff Operation $\sigma_{O_2} = 100 \%$	
Umschaltzeit	Strom	Stöchiometrie	Stacktemperatur	Stöchiometrie	Stacktemperatur
5 s	120 A	2,2	58°C	4	58°C
1 s					
0,2 s					

AP 3.2.2: Implementierung der angepassten Betriebsstrategien am Brennstoffzellenlaborteststand

3.2.2 a) Programmierung und ggf. Anpassung einer übergeordneten Steuerungs- und Regelungssoftware zur wissensbasierten Sollwertvorgabe am Brennstoffzellenlaborteststand

Bei der Programmierung der Teststands-Software wurden eventuelle Anpassungen von Beginn an berücksichtigt. Beim Aufsetzen der Software wurde ein modularer Aufbau gewählt (vgl. AP 3.1.1 b). Initial hat dies einen hohen Programmieraufwand mit sich gebracht. Im Nachhinein lassen sich jedoch Änderungen der Steuerungs- und Regelungsparameter sowie neue Algorithmen leicht in die Software einpflegen.

Die Anpassung der Betriebsalgorithmen der übergeordneten Steuerungs- und Regelungssoftware ist in den jeweiligen Arbeitspaketen dieses Zwischenberichts beschrieben.

Die Arbeiten innerhalb des Teilarbeitspaketes AP 3.2.2 a) wurden somit planmäßig abgeschlossen.

3.2.2 b) Implementierung der übergeordneten Steuerungs- und Regelungssoftware, ggf. hardware- und/oder softwareseitige Anpassung und erneute Inbetriebnahme des Brennstoffzellenlaborteststandes

Die Software für die Steuerung und Regelung des Teststands wurde einheitlich in LabView geschrieben. Die Erweiterungen und Anpassung der Software für die übergeordnete Steuerung und Regelungssoftware wurden wie in den einzelnen Arbeitspaketen dieses Zwischenberichtes beschrieben angepasst. Es mussten somit keine Algorithmen anderer Programmiersprachen implementiert werden. Diese Möglichkeit besteht jedoch auch weiterhin.

Die Arbeiten innerhalb des Teilarbeitspaketes AP 3.2.2 b) wurden somit planmäßig abgeschlossen.

AP 3.2.3: Durchführung und wissenschaftliche Auswertung der experimentellen Arbeiten am Brennstoffzellenlaborteststand mit angepassten Brennstoffzellenbetriebsstrategien

3.2.3 a) Durchführung der experimentellen Arbeiten zur Untersuchung potenziell krit. Zustände mit angepassten Brennstoffzellenbetriebsstrategien

Für die Beschreibung der Durchführung experimenteller Arbeiten in diesem Arbeitspakete wird auf AP 3.2.1 c) und d) verwiesen.

3.2.3 b) Wissenschaftliche Auswertung der experimentellen Untersuchungen

Untersuchungskategorie 1: Betrieb mit Luft bei reduzierter Stöchiometrie sowie Betrieb bei erhöhter Sauerstoffkonzentration

Für die Bewertung und Validierung der in AP 3.2.1 c), d) entwickelten Betriebsstrategien ist in Abbildung 90 die UI-Kennlinie mit minimaler Stöchiometrie für den stabilen Betriebsbereich und optimierten Betriebstemperaturen exemplarisch dargestellt (orange Kurve). Die UI-Kennlinien für den Luftbetrieb mit Stöchiometrievariation aus AP 3.1.2 b) sind zum Vergleich mit aufgeführt.

Für den Strombereich von 60 A bis 200 A wurde eine minimale Stöchiometrie von 1,7 eingestellt. Im Vergleich zu den Referenzkennlinien aus AP 3.1.2 konnte die Stackspannung und damit die Leistung des Stacks mit den angepassten Betriebstemperaturen ab einer Stromstärke von 120 A leicht gesteigert werden.

In dem Strombereich von 60 A bis 120 A entsprechen die gemessenen Spannungen denen der Referenzkennlinie aus der Wiederholungsmessung (pink). Gegenüber der ersten Messung mit einer Stöchiometrie von 1,7 (türkisblau) und 2,1 (schwarz) ergab sich hingegen eine höhere Stackspannung. Die vorgegebene Betriebstemperatur wurde bei der Anpassung der Betriebsstrategie um 7°C auf 62°C gesteigert. Die über Formel 5 berechnete relative Feuchte des Kathodenabgases wurde dadurch von ca. 141 % auf 100 % gesenkt. Anhand dieser Ergebnisse wird davon ausgegangen, dass die Betriebsstabilität durch die Temperaturanpassung bei abgesenkter Stöchiometrie gesteigert werden konnte.

Im unteren Lastbereich (0 A bis 50 A) wurde eine minimale Stöchiometrie von 2,5 eingestellt. Dabei wurde im Vergleich zu der Referenzkennlinie (grün) eine geringere Stackspannung gemessen. Das ist darauf zurückzuführen, dass bei der Referenzmessung auch im oberen Strombereich eine höhere Stöchiometrie gegenüber den Werksvorgaben eingestellt wurde und die Brennstoffzelle für die Messung im unteren Lastbereich anders konditioniert war. Demzufolge muss bei einer weiteren Anpassung der Betriebsstrategie auch der vorherige Betriebszustand der Brennstoffzelle berücksichtigt werden, wenn z.B. Lastprofile vorgegeben werden.

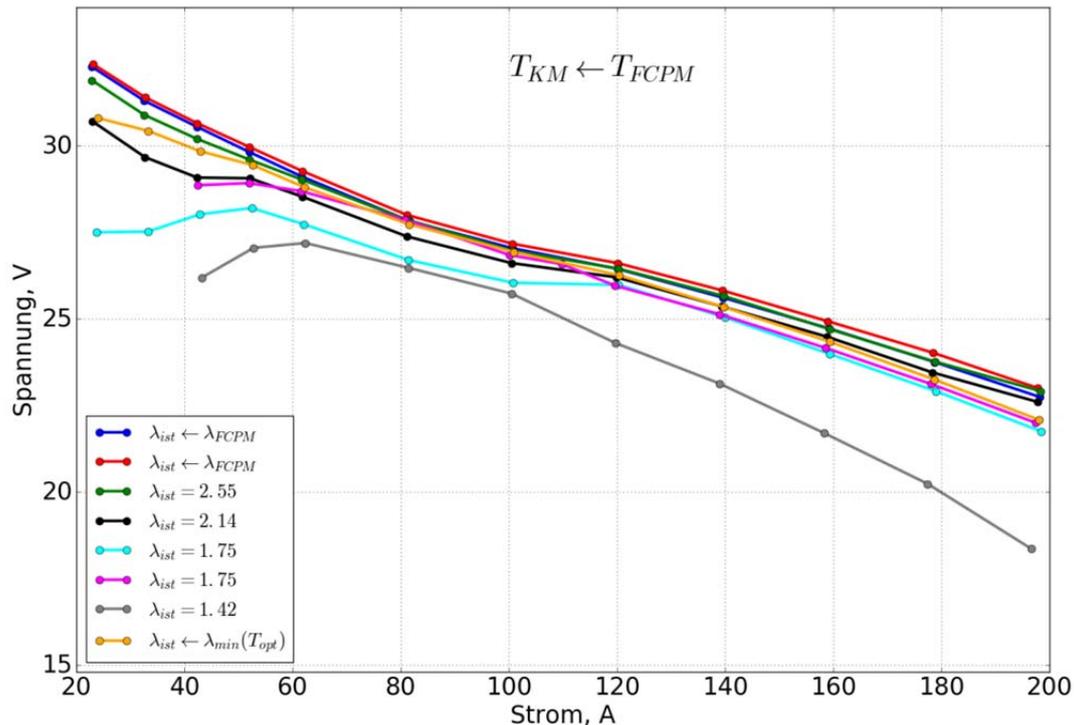


Abbildung 90: Polarisationskurven des HD4-Systems im Luftbetrieb mit abgesenkter Stöchiometrie sowie mit minimaler Stöchiometrie für den stabilen Betriebsbereich und optimierten Betriebstemperaturen.

Untersuchungskategorie 2: Umschaltung zw. Luft-/Sauerstoffbetrieb

Die Messergebnisse der Versuchsreihe aus Tabelle 10 werden in der Abbildung 91 und Abbildung 92 zusammengefasst. Für die Stromstärken 120 A und 200 A werden darin die Stackspannungen, die minimalen Zellspannungen und die Differenzen aus maximaler und minimaler Zellspannung in Abhängigkeit der Versuchszeit dargestellt. Des Weiteren werden die Zellennummernpaare über die gleiche Zeitachse abgebildet. Hiermit werden die minimalen oder maximalen Zellspannungen des Stacks lokalisiert. Mit den berechneten Werten der relativen Feuchte am Kathodenausgang, können zudem die Entwicklungen der Feuchtigkeit innerhalb des Kathodenvolumens erläutert werden. Der Verlauf des Kathodenvolumenstroms während der Umschaltprozedur wird ebenfalls für die jeweiligen Stackströme aufgezeichnet, sodass Korrelationen zu den Zellspannungen und der relativen Feuchte innerhalb der Kathode bestimmt werden können. Der Verlauf des Umschaltprozesses aus dem Luft- in den Sauerstoffbetrieb ist in Abbildung 91 dargestellt. Abbildung 92 fasst die Umschaltprozesse aus dem Sauerstoff- in den Luftbetrieb zusammen.

Umschaltprozess: vom Luft- in Sauerstoffbetrieb (L-S)

Die Verringerung der Umschaltzeit ergibt generell einen schnelleren Anstieg der Zellspannungen sowie einen erhöhten Spannungsanstieg zu Beginn des Umschaltprozesses. Die Umschaltzeit bestimmt maßgeblich den Kathodenvolumenstrom

und somit den Verlauf der Zellspannungen. Mit zunehmender Haltedauer zeigt sich ein vergleichbares Verhalten der Stackspannung zu den grundlegenden Untersuchungen aus dem Arbeitspaket 3.1.2. Hier wurde bereits beobachtet, dass sich die Zellspannungen nach einem anfänglichen Überspringen ihren Endwert langsam annähern. Des Weiteren zeigen die gemessenen Stackspannungen bei 120 A und 200 A einen einheitlichen und stabileren Verlauf nach der Umschaltprozedur. Der hier erreichte Endwert in den jeweiligen Versuchsreihen zeigt eine hohe Übereinstimmung mit den entsprechenden Ergebnissen aus AP 3.1.2, was die Reproduzierbarkeit der hier durchgeführten Umschaltprozesse beweist. Die Darstellung der minimalen Zellspannung sowie die Differenz aus der maximalen und minimalen Zellspannung weisen darauf hin, dass einzelne Zellspannungen kurzzeitig einbrechen. Dies ist gleich zu Beginn der Umschaltprozedur zu beobachten und tritt für Umschaltzeiten von 1 und 0,2 Sekunden auf. Somit birgt eine verkürzte Umschaltzeit das Potential den Stack-Betrieb aufgrund von kritischen Zellspannungen zu unterbrechen sowie die Degradation der einzelnen Zellen zu verstärken. Die überwiegende Kontinuität und Position der minimalen und maximalen Zellspannung lassen darauf schließen, dass der Stack gleichmäßig und typisch für den jeweiligen Betriebspunkt belastet wird. Zudem ist festzuhalten, dass die Variationen des Umschaltprozesses keinen Einfluss auf die Zellposition der min. und max. Spannung nehmen. Weiterhin ist ersichtlich, dass die Korrelation zwischen Kathodenvolumenstrom und relativer Feuchte eindeutig ist und die Verringerung der Umschaltzeit keinen Einfluss auf den Feuchtehaushalt der Zellen nimmt.

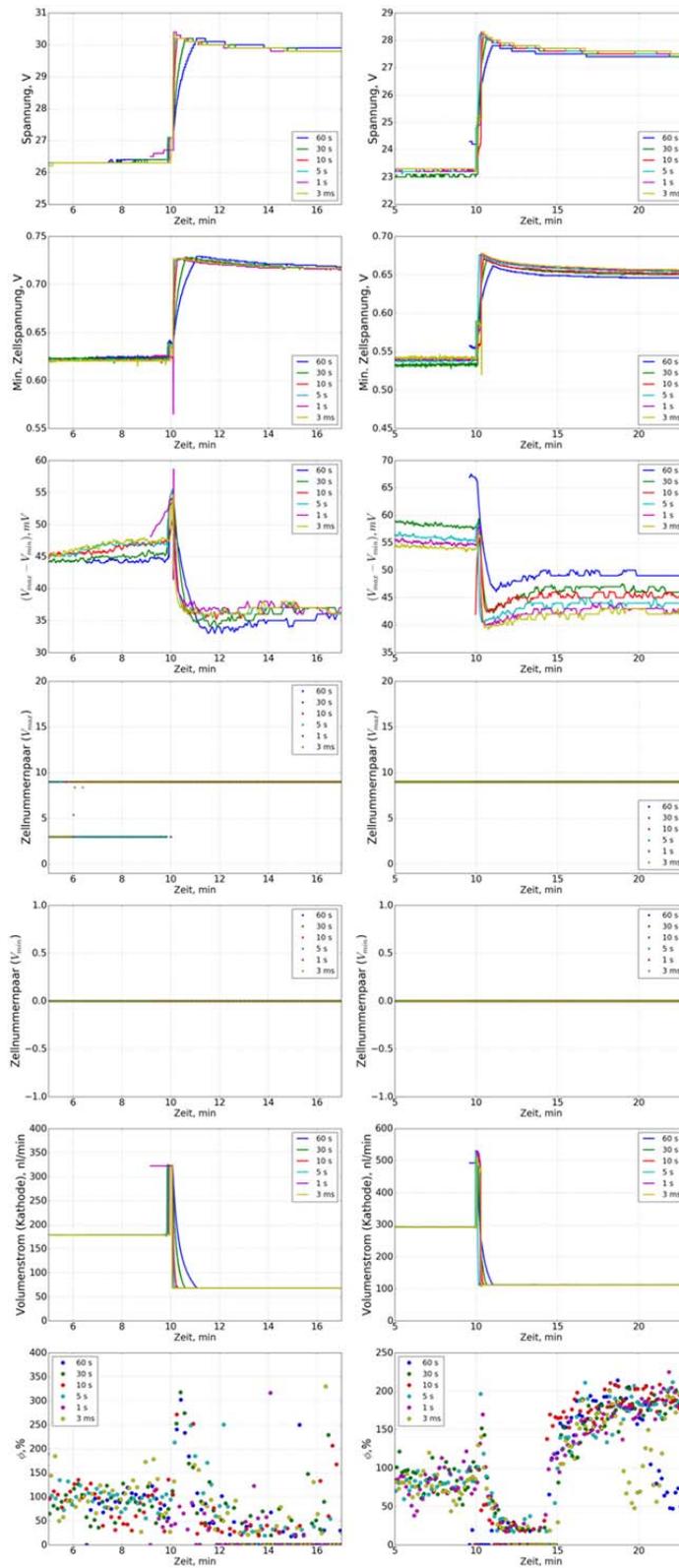


Abbildung 91: Luft-Sauerstoff Umschaltung (links 120 A, 200 A).

Umschaltprozess: vom Sauerstoff- in Luftbetrieb (S-L)

Mit der Reduzierung der Umschaltzeit für den Umschaltprozess aus dem Sauerstoff- in den Luftbetrieb zeigt sich ein ähnlich stabiles Betriebsverhalten anhand der Stack- und Zellspannungen, wie im Luft-Sauerstoff Umschaltprozess. Jedoch sind hier für die gewählten Betriebsbereiche keine gravierenden Spannungseinbrüche zu verzeichnen, die einen Betriebsausfall hervorrufen könnten.

Die gemessenen Spannungsdifferenzen zwischen den maximalen und minimalen Zellspannungen befinden sich zudem in einem tolerierbaren Rahmen und überwiegend in einem Bereich der seiner statischen Betriebsführung entspricht. Es zeigt sich auch in diesem Fall, dass der Umschaltprozess trotz variierender Umschaltzeit reproduzierbare Ergebnisse ermöglicht. Zudem sind die Ergebnisse der relativen Feuchtigkeit ebenfalls nicht durch die Variation der Umschaltzeit beeinflussbar und korrelieren ausschließlich mit dem Kathodenvolumenstrom.

Analog zu AP 3.1.2 sind gleich zum Beginn der Umschaltprozedur Spannungseinbrüche zu beobachten. In Betriebsbereichen bei 120 A zeigt sich eine leichte Tendenz, dass mit der Reduzierung der Umschaltzeit die negativen Spannungsspitzen zunehmen. Für den Versuch mit einer Stromstärke von 200 A relativiert sich diese Beobachtung allerdings. Die Ursache hierfür lässt sich auf den Kathodenvolumenstrom zurückführen, da dieser von der definierten Stöchiometrie abhängig ist. Somit fällt der Volumenstrom gleich zum Beginn des Umschaltprozesses ab, da die Stöchiometrie von 4 auf 2,2 (hier exemplarisch für 120 A und 200 A) herabgesetzt wird und der Anteil des Stickstoffs an dem Kathodenvolumenstrom 0 % beträgt. In den folgenden Iterationsschritten nimmt der Stickstoffanteil entsprechend der Umschaltzeit zu.

Es zeigt sich, dass bei der Messung mit 200 A die Zellspannungen für geringe Umschaltzeiten von (< 5 s) schlagartig einbrechen, da mit dem stark ansteigenden Volumenstrom das Kathodenvolumen des Stacks frei gespült wird. Wie bereits in AP 3.1.2 erläutert, stellen diese Spannungseinbrüche einen potentiellen kritischen Betriebsbereich des Brennstoffzellensystems dar. Dies kann zum Unterschreiten der kritischen Zellspannung des Stacks führen, was wiederum eine Systemausschaltung zur Folge hat sowie eine verstärkte Degradation der Brennstoffzelle.

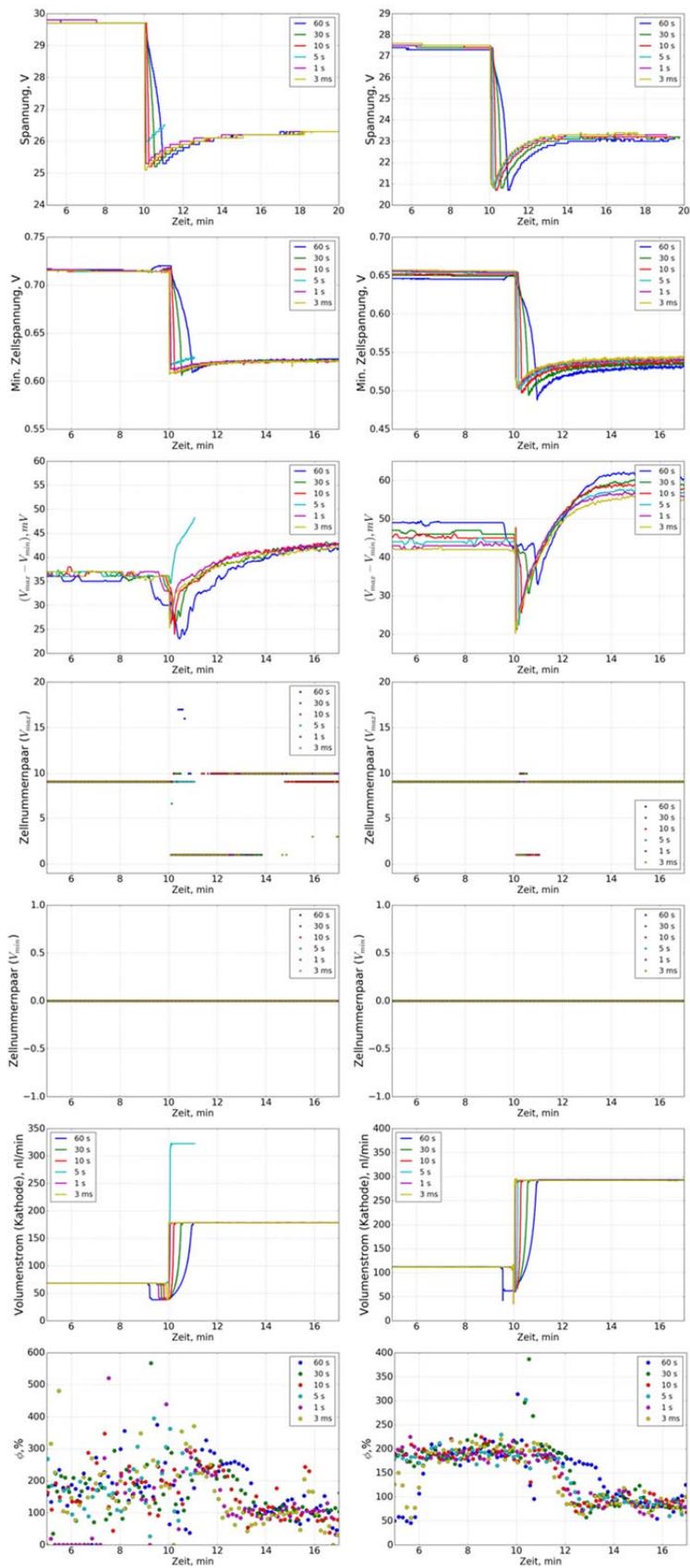


Abbildung 92: Sauerstoff-Luft Umschaltung (links: 120 A, rechts: 200 A).

Auswertung der Ergebnisse des resultierenden Umschaltprozesses

Die Messergebnisse des optimierten Umschaltprofils sind für jeden Umschaltprozess in vier Grafiken dargestellt, die die Durchflussraten, die Stackspannungen, die minimalen Zellenspannungen und die Zellspannungsdifferenz von der max. und min. Zellenspannung darstellen. Die Variation bei den Untersuchungen fand in der Umschaltzeit zwischen 5 s, 1 s und 0,2 s bei einer Belastung von 120 A statt. Abbildung 93 fasst die Ergebnisse für die Luft-Sauerstoff (links) sowie für die Sauerstoff-Luft (rechts) Umschaltung zusammen.

Die Grafiken in der ersten Zeile stellen den Volumenstromverlauf für eine Umschaltzeit von 5 s exemplarisch dar. Durch das Vergleichen der Volumenstrom-Sollwerte mit dessen Istwerten zeigt sich, dass bei einer linearen Änderung der tatsächliche Verlauf des Stickstoffstroms periodische Stufen aufweist. Verantwortlich für dieses charakteristische Verhalten ist der Mass Flow Controller (red-y smart series / Vögtlin Instrumente) mit einer Reaktionszeit von 150 ms. Dies führt zu Trägheitseffekten, da hier die Änderungsrate des Sollwertes sehr hoch ist. Somit äußert sich dies in charakteristischen Stufen. Das dynamische Verhalten der Durchflussraten während des Schaltvorgangs wirkt sich auch auf die PEFC-Stack-Betriebsparameter aus, die sich in der Kurve der Stack- und Zellenspannungen widerspiegeln.

Die in den weiteren Grafiken erkennbare gestrichelte, vertikale Linie zum Zeitpunkt von 179.81 s für den Luft zu Sauerstoff Umschaltprozess und zur Sekunde 178.41 für den Sauerstoff zu Luft Umschaltprozess markiert den Ausgangspunkt der Schaltvorgänge. Nach diesem Punkt werden die Auswirkungen auf die Stack- und Zellenspannungen für drei verschiedene Umschaltzeiten (5 s, 1 s und 0,2 s) dargestellt.

Die Verläufe der Spannungsmessungen reagieren zum Beginn des Umschaltprozesses mit einer Verzögerung. Für die Luft-Sauerstoff-Prozesse beträgt die Verzögerung etwa 1 s, die sich aus der Gasausbreitungsgeschwindigkeit und der Versorgungsleitung zwischen dem Massendurchflussregler und dem Kathodeneingang des PEFC-Stacks ergeben könnte. Eine Verzögerung von etwa 2 s wird für den Sauerstoff-Luft-Prozess gemessen. Der Unterschied zwischen den beiden Prozessen ist mit einer Sauerstoffansammlung innerhalb der Kathodengasdiffusionsschichten (GDL) verbunden. Sobald der Sauerstoff an der Reaktionsfläche verarmt ist oder die Kathoden-GDLs mit dem Gemisch aus Stickstoff und Sauerstoffgas gefüllt sind, treten die Auswirkungen des Schaltvorgangs innerhalb des Spannungsverlaufs erkennbar auf.

Die Zellenspannung und auch die Stackspannung hängen stark vom Sauerstoff-Partialdruck des Kathodenvolumens ab. Mit der Abnahme des Stickstoffvolumenstroms steigen der Sauerstoffpartialdruck sowie auch die Diffusionsrate von Sauerstoff an die elektrochemische aktive Fläche. Somit weisen die Einzelzellenspannung und folglich die Stackspannung ein höheres Potential im Sauerstoffbetrieb auf als im Luftbetrieb.

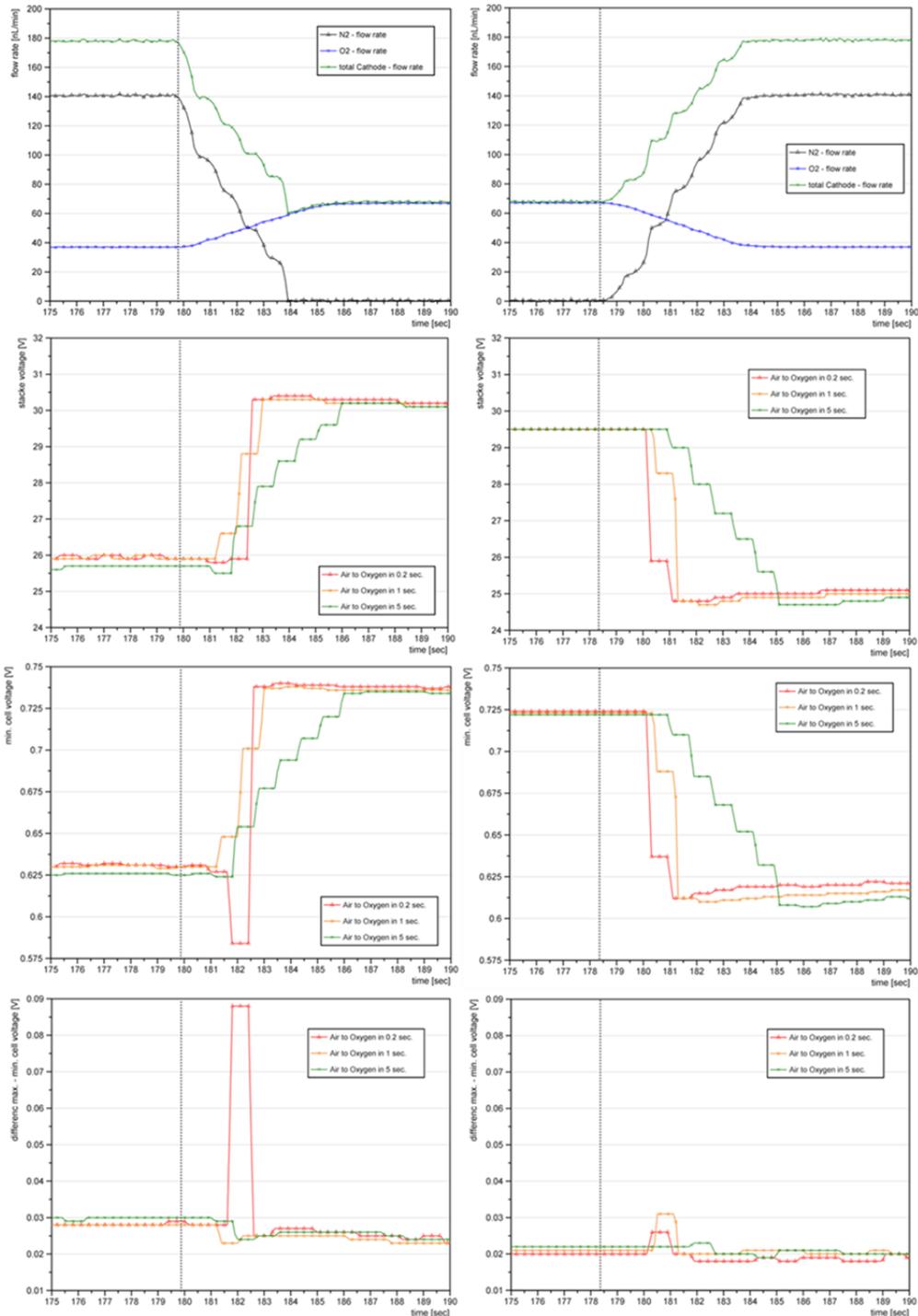


Abbildung 93: Luft / Sauerstoff Umschaltprozess (120 A), Stackspannung, Zellspannung, Zellspannungsdifferenz, Volumenströme.

Wie in den vorangegangenen Untersuchungen weisen die Darstellungen der minimalen Zellspannung sowie die Differenz aus der maximalen und minimalen Zellspannung darauf hin, dass einzelne Zellspannungen kurzzeitig einbrechen. Dies ist gleich zu Beginn der Umschaltprozedur zu beobachten und tritt für die Umschaltzeit von 0,2 Sekunden auf. Somit birgt eine verkürzte Umschaltzeit das Potential den Stack-Betrieb aufgrund von kritischen Zellspannungen zu unterbrechen sowie die Degradation der einzelnen Zellen zu verstärken.

Dies wiederum lässt eine Anwendung des hier untersuchten Konzeptes im Millisekunden-Bereich für den Wechsel aus dem Luft- in den Sauerstoffbetrieb nicht zu.

Die reversiblen Spannungseinbrüche für die Umschaltung aus dem Sauerstoff- in den Luftbetrieb sind mit den Ergebnissen aus den Voruntersuchungen vergleichbar. Es zeigt sich somit, dass dieser Umschaltprozesse auf dieses Verhalten kein Einfluss nimmt.

Aus den Ergebnissen der Untersuchungskategorie 2 lässt sich zusammenfassend festhalten:

- Die minimale Umschaltzeit vom Luft- in den Sauerstoffbetrieb (vica versa) in Abhängigkeit des vorliegenden Messaufbaus beträgt 200 Millisekunden.
- Im unteren Lastbereich ist der Umschaltprozess instabiler als im mittleren bzw. im oberen Lastbereich.
- Spannungseinbrüche der minimalen Zellspannung im Umschaltprozess für den unteren Lastbereich bergen das Potential für eine Notabschaltung des Brennstoffzellensystems.

Weiterhin ergeben sich weitere Fragestellungen. Hierzu zählen:

- Welche verfahrenstechnischen Anpassungen können durchgeführt werden, um den Umschaltprozess zu optimieren?
- Was ist der optimale Betriebsbereich des Brennstoffzellensystems für ein Umschaltprozess?
- Welche Charakteristik des Umschaltprozesses resultiert aus einer spannungsgeführten Last?
- Welche Charakteristik des Umschaltprozesses ergibt sich bei einer Kathodenversorgung mit einem Verdichtet/Kompressor?

Untersuchungskategorie 3: Verhalten bei schnellen passiven Kaltstarts und dynamische Effekte

Für die Bewertung und Validierung der in AP 3.2.1 c), d) entwickelten Betriebsstrategien ist in Abbildung 94 ein optimierter Kaltstart bei Temperaturen -10°C (Dauer: Weniger als 1 Sekunde) exemplarisch dargestellt.

In Abbildung 94 ist zu erkennen, dass mit der entwickelten Strategie ein schneller, zuverlässiger Kaltstart bei Temperaturen von ca. -10°C ermöglicht wird. Vor Absenkung der Temperaturen unter 0°C wurde dafür die neu entwickelte Abschaltprozedur mit Spülvorgang durchgeführt. Die Spülprozedur wird bei einer Temperatur von 40°C durchgeführt und dauert 3 Minuten. Die Kathode wird dabei mit Stickstoff und die Anode mit Wasserstoff gespült.

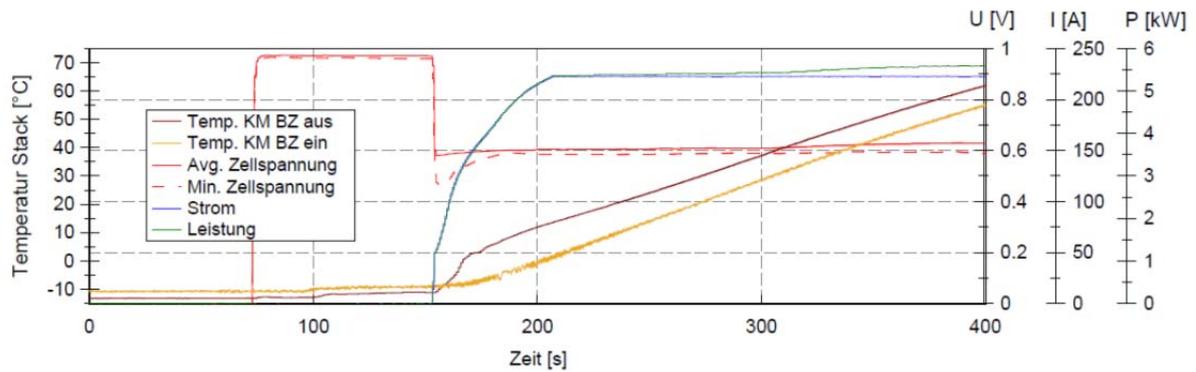


Abbildung 94: Optimierter Kaltstart bei einer Temperatur von ca. -10°C .

Beim Kaltstart des Systems wurde die optimierte Startprozedur verwendet. Dabei wird der Stack im potentiostatischen Betrieb mit einer Startspannung von 22 V und dem „kleinen Kühlmittelkreislauf“ (Kühlflüssigkeit fließt über den Bypass zurück zum Stack) gestartet. Der erhöhte Feuchtegradient, der bei dieser Strategie entsteht, garantiert, dass das produzierte Wasser beim Starten direkt zur Membran fließt, wo das Wasser auch bei einer Temperatur von -10°C nicht zwangsläufig gefriert. Mit dem „kleinen Kühlmittelkreislauf“ kann die Reaktionswärme somit besser genutzt werden, sodass der Stack schneller eine Temperatur von 0°C erreicht. Durch die Überprüfung der Versuchsdaten wurde festgestellt, dass die Abschalt- und Start-Prozedur einen erfolgreichen und degradationsarmen Kaltstart ermöglichen.

AP 3.2.4: Bewertung der angepassten Brennstoffzellenbetriebsstrategien bzgl. Degradation/Stabilität

3.2.4 a) Untersuchung und Darstellung der Zusammenhänge zwischen den kritischen Betriebsbedingungen und der Degradation/Stabilität des Brennstoffzellensystems mit angepassten Brennstoffzellenbetriebsstrategien

Um Aussagen über die Degradation der Brennstoffzelle treffen zu können, werden die gemessenen Stack- und minimalen Zellspannung verwendet. Beide Werte wurden während der Vorkonditionierung der Versuche in dem in Abbildung 95 markierten Bereich gemessen. An dieser Stelle ist die Brennstoffzelle bereits vorkonditioniert und es finden keine weiteren Messungen (EIS-Messungen o.ä.) statt, die einen Einfluss auf die Spannung haben.

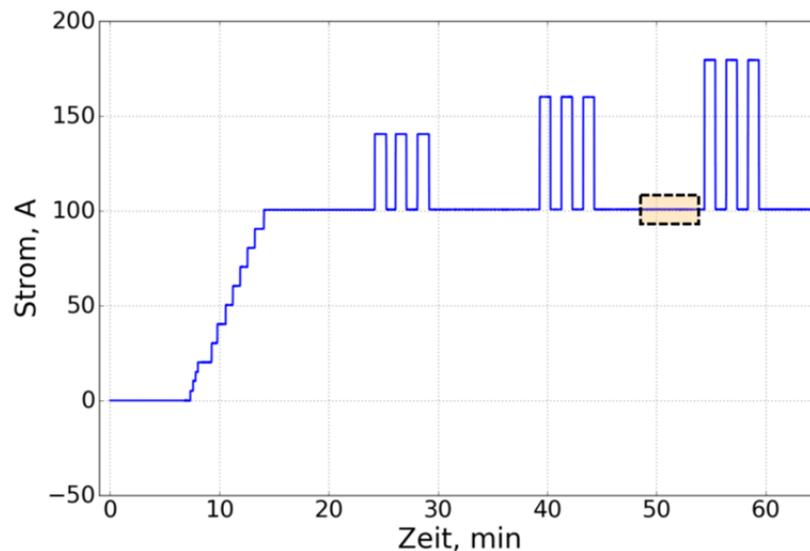


Abbildung 95: Stromstärke in Abhängigkeit von der Zeit während der Vorkonditionierung. Die Messwerte der Stack- und minimalen Zellspannungen in dem markierten Bereich werden für die Degradationsstudie verwendet.

Während den experimentellen Untersuchungen wurden keine einzelnen Langzeitmessungen bei konstanten Betriebspunkten durchgeführt. Deshalb wurde die Betriebszeit wie folgt berechnet:

$$\text{Zeit [Tage]} = \text{Datum der aktuellen Messung} - \text{Datum der ersten Messung}.$$

Die gemessenen Spannungen über der Zeit in zeigt Abbildung 96 Es ist zu erkennen, dass sich die gemessene Stackspannung (links) sowie die minimale Zellspannung (rechts) über die Zeit nicht verändert haben. Es konnte somit keine irreversible Degradation nachgewiesen werden, obwohl die Brennstoffzelle z.T. weit außerhalb des empfohlenen Bereiches bei kritischen Betriebsparametern betrieben wurde.

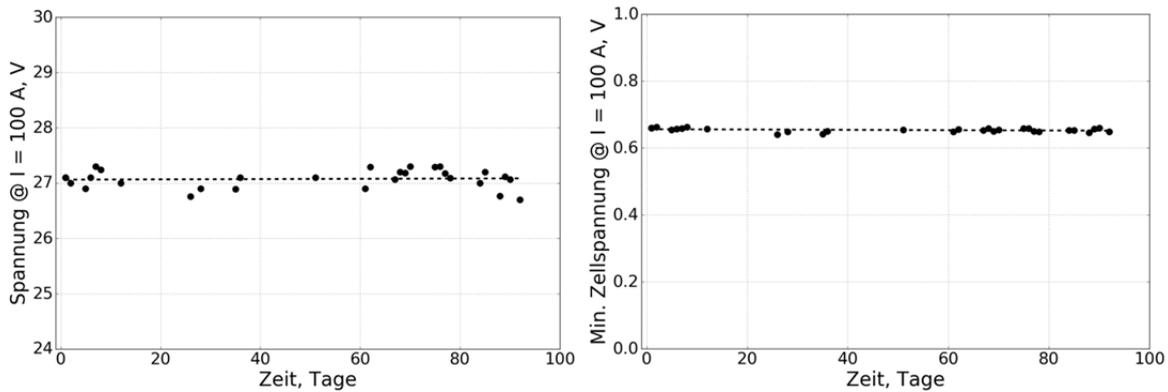


Abbildung 96: Vergleich der Stackspannung (links) und der minimalen Zellspannung (rechts) über der Zeit.

In Abbildung 97 sind zwei Polarisationskurven im Luftbetrieb gegenübergestellt: die erste Polarisationskurve wurde vor dem ersten BeZel Versuch aufgenommen und die zweite nach der Durchführung der drei BeZel Untersuchungskategorien. Wie man in der Abbildung 97 beobachten kann, gibt es trotz der Untersuchungen mit kritischen Betriebsbedingungen keine relevante Degradation.

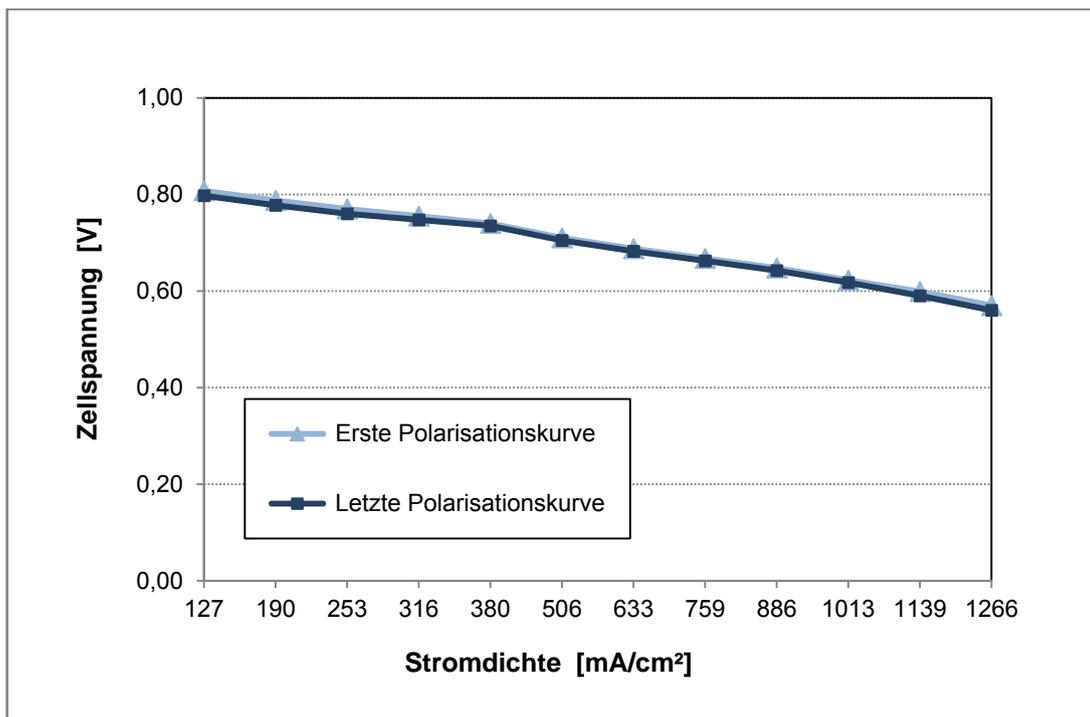


Abbildung 97: Polarisationskurven (erste und letzte) im Luftbetrieb.

In Abbildung 98 sind weiterhin zwei Polarisationskurven im Luftbetrieb gegenübergestellt. Die erste Polarisationskurve wurde im Normalbetrieb (vor dem ersten Kaltstart) aufgenommen, die zweite nach dem 42. Kaltstart. Bei beiden Polarisationskurven wurde eine Vorkonditionierung (Abbildung 15) durchgeführt. Auch hier ist keine messbare Degradation aufgrund von Kaltstarts zu erkennen, sodass im Vergleich zu AP 3.1.4 a) keine weiteren

Aussagen über die Zusammenhänge zwischen den kritischen Betriebsbedingungen und der Degradation getroffen werden können.

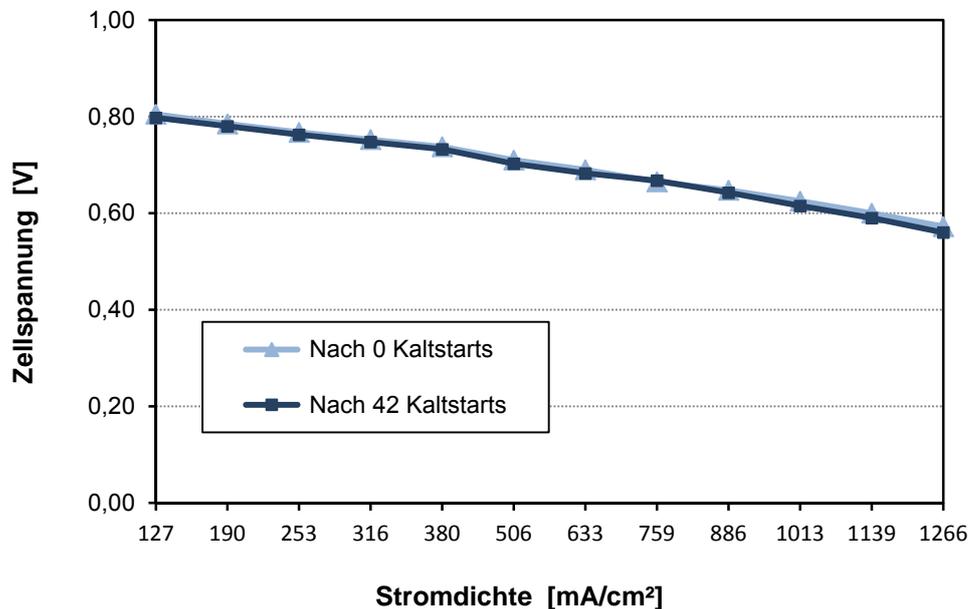


Abbildung 98: Polarisationskurven im Luftbetrieb vor und nach mehreren Kaltstarts.

Die Betriebsstabilität konnte mit Hilfe der angepassten Brennstoffzellenbetriebsstrategien hingegen verbessert werden, wie in AP 3.2.3 gezeigt wird. Durch die Optimierung der Betriebsbedingung wird den Degradationsprozessen in der Brennstoffzelle entgegengewirkt (vgl. AP 3.1.4), jedoch können anhand der vorliegenden Ergebnisse keine weiterführenden Aussagen über die Zusammenhänge zwischen den kritischen Betriebsbedingungen und der Degradation der Brennstoffzelle getroffen werden. Dies ist ein wichtiger Untersuchungsansatz, der in Folgeprojekten berücksichtigt werden sollte.

3.2.4 b) Vergleichende Bewertung der angepassten Betriebsstrategien und Analyse der Auswirkungen auf die Komponentenauswahl und Systemarchitektur

Wie in AP 3.2.4 a) gezeigt wurde, konnte innerhalb der Projektlaufzeit keine irreversible Degradation der Brennstoffzelle festgestellt werden. Die Teststands-Hardware musste bei der Anpassung der Betriebsstrategien zudem nicht verändert werden. Es können unter den gegebenen Randbedingungen somit keine weiteren Aussagen über die Auswirkung der angepassten Betriebsstrategien bzgl. der Degradation und Betriebsstabilität auf die Komponentenauswahl und Systemarchitektur getroffen werden.

7 Verwertbarkeit der Ergebnisse

Wirtschaftliche Erfolgsaussichten

Die im Projekt durchzuführenden Arbeiten sind dazu geeignet den Kompetenzvorsprung der Verbundpartner bezüglich innovativer Brennstoffzellenarchitekturen und -betriebsweisen für die Flugzeugversorgung auszubauen. Im Projekt werden wichtige Meilensteine im Hinblick auf eine kommerzielle Nutzung der Brennstoffzellensysteme erreicht. Die Perspektive für Airbus besteht in der mittel- bis langfristigen Integration der entwickelten Technologien in neue Flugzeugkonzepte. Für die Verbundpartner besteht die Möglichkeit auch kurzfristig Innovationen in benachbarte Tätigkeitsfelder einfließen zu lassen. Weiterhin werden - durch die erforderliche Aufstockung der Personalkapazitäten - Mitarbeiter in dieser Zukunftstechnologie aus- und weitergebildet. Dies führt zu einer Stärkung des Standortes Hamburg und sichert auch langfristig die Konkurrenzfähigkeit der deutschen Luftfahrtindustrie.

Wissenschaftliche und/oder technische Erfolgsaussichten

Es zeigt sich, dass für den kommerziellen Einsatz der Brennstoffzellen-Technologie in der Luftfahrt eine Kopplung verschiedener Subsysteme des Flugzeugs zu einem multifunktionalen System den vielversprechendsten Ansatz bietet. Im vorliegenden Verbundvorhaben werden grundsätzliche Fragestellungen, die sich dabei aus dem Betrieb des BZ-Systems unter luftfahrtspezifischen Bedingungen ergeben, bearbeitet. Die im Projekt angestrebte Nutzung einer bestehenden Entwicklungsplattform verfolgt diese Fragestellungen weiter und wird die angestrebte hohe technologische Reife der Systeme ermöglichen. Dabei können die Verbundpartner auf technisch bewährte Konzepte zurückgreifen, die aber für den vorgesehenen Einsatz modifiziert werden müssen.

Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Im Projekt werden wichtige Schritte auf dem Weg zur Industrialisierung der Brennstoffzellentechnologie in der Luftfahrt erreicht. Diese fließen direkt in benachbarte Projekte des DLRs ein, deren Zielsetzung u. a. in der Validierung der Systeme in Flugversuchen besteht. Ein wichtiges Ergebnis, das innerhalb des Projektes erzielt wurde, ist der Aufbau einer Plattform zur Systementwicklung auf der unterschiedliche Systeme und Systemkomponenten flexibel kombiniert werden können. Dadurch ist die Voraussetzung geschaffen, die erforderliche Optimierung der Komponenten, der Architektur und der Betriebsstrategien durchführen zu können. Für einen raschen Entwicklungsfortschritt wird hier entscheidend sein, neue Konzepte für den Betrieb des Brennstoffzellen-Stacks in der Kombination mit den Elementen des multifunktionalen Systems direkt integrieren und testen zu können.

8 Fortschritte auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Relevante FuE-Ergebnisse Dritter auf dem Gebiet des Vorhabens sind im Bearbeitungszeitraum nicht bekannt geworden.

9 Erfolgte und geplante Veröffentlichungen

9.1 Veröffentlichungen

- [1] Becker, F.; Pillath, F.; Kallo, J.: Cathode Exhaust Gas Recirculation for Polymer Electrolyte Fuel Cell Stack, eingereicht beim 6th European PEFC and Electrolyser Forum (4 - 7 July 2017, Lucerne-Switzerland)
- [2] C. Werner, F. Pillath, F. Becker, S. Coners, G. Montaner Rios, G. Preiß, I. Sokolov, L. Busemeyer, J. Kallo: Polymer electrolyte membrane fuel cell systems aboard civil aircraft - Evaluation of critical operating parameters relevant in aviation, eingereicht beim Deutschen Luft- und Raumfahrtkongress 2017 (05.-07.09.2017, München)

In Planung und Vorbereitung sind weitere Veröffentlichungen zu den Ergebnissen aus dem Projekt BeZel, u. a.

- [1] Montaner Ríos, G.; Schirmer, J.; Kallo, J.: Operation strategies for cold start of PEMFC systems (Arbeitstitel), Einreichung voraussichtlich bei: European Fuel Cell - Piero Lunghi Conference & Exhibition (12.-15.12.2017, Napoli - Italy)

9.2 Erfindungen und Schutzrechtsanmeldungen

Im Rahmen des vorliegenden Verbundvorhabens wurden durch den Zuwendungsempfänger keine Erfindungen und/oder Schutzrechte angemeldet.

9.3 Vorträge, Workshops und Seminare

Die Publikation von Forschungsergebnissen aus dem Verbundprojekt „Betrieb und Zuverlässigkeit eines Brennstoffzellensystems für Verkehrsflugzeuge, Teilvorhaben D (BeZel)“ ist im Rahmen von Vorträgen, Workshops und Seminaren vorgesehen:

Tabelle 12: Übersicht der geplanten Vorträge, Workshops und Seminare.

Konferenz	Datum	Thema
EFCF 2017	04.-07.07.2017	Cathode Exhaust Gas Recirculation For Polymer Electrolyte Fuel Cell Stack (eingereichter Vortrag)
DLRK 2017	05.-07.09.2017	Polymer electrolyte membrane fuel cell systems aboard civil aircraft – Evaluation of critical operating parameters relevant in aviation (eingereichter Vortrag)
EFC 2017	12.-15.12.2017	Operation strategies for cold start of PEMFC systems (Arbeitstitel) (Vortrag in Planung/Vorbereitung)