

Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse

Anne Bendzulla

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energieforschung (IEF)
Brennstoffzellen (IEF-3)

Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klassen

Anne Bendzulla

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 69

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-634-7

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2010

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 69

D 82 (Diss., RWTH Aachen, Univ., 2010)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-634-7

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

VON DER KOMPONENTE ZUM STACK: ENTWICKLUNG UND AUSLEGUNG VON HT-PEFC-STACKS DER 5 kW KLASSE

VON ANNE BENDZULLA

KURZFASSUNG:

In zahlreichen Anwendungsbereichen wie der Luftfahrt oder dem Schwerlasttransport gibt es mittelfristig keine Alternative zu den derzeit genutzten Mitteldestillaten Diesel oder Kerosin. Sowohl aus ökonomischen wie auch aus umweltpolitischen Gründen wird daher die Optimierung der Effizienz der genutzten Systeme angestrebt. Dazu bietet sich der Einsatz von Brennstoffzellen an, die aufgrund der fehlenden Wasserstoffinfrastruktur mit einer On-Board-Versorgung ausgestattet sind. Für diese Anwendungen ist die HT-PEFC (High-Temperature-Polymer-Electrolyte Brennstoffzelle) aufgrund ihrer hohen CO-Toleranz, des einfachen Wasser- und Wärmemanagements sowie der moderaten Werkstoffbelastungen besonders gut geeignet.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines Stackkonzeptes für ein 5 kW-HT-PEFC System. Dazu wird zunächst für jede Komponente der Stand der Technik möglicher Materialien und Prozesskonzepte diskutiert. Darauf aufbauend werden drei mögliche Stackkonzepte typischer Ausprägung entwickelt und mithilfe einer eigens dazu erarbeiteten Bewertungsmethodik auf praktische Eignung untersucht. Zwei als vielversprechend eingestufte Stackkonzepte werden weiter detailliert, ausgelegt und mittels Shortstackversuchen charakterisiert.

Der Vergleich der Stackkonzepte zeigt eine prinzipielle Eignung beider Konzepte für den Einsatz in einem HT-PEFC-System mit On-Board-Versorgung. Allerdings weichen die Leistungsdaten der Stackkonzepte z.T. stark voneinander ab. Das für den Einsatz in einem HT-PEFC-System bevorzugte Stackkonzept zeichnet sich durch robustes Betriebsverhalten und reproduzierbare Leistungsdaten auf hohem Niveau aus. Darüber hinaus ermöglicht das Stackkonzept bei kompakter Bauweise (120W/l bei 60 W/kg) eine flexibel an die jeweilige Anwendung anpassbare Kühlung mit Wärmeträgeröl oder Luft. Des Weiteren kann im Betrieb ein definierter Temperaturgradient eingestellt werden, der die CO-Toleranz um bis zu 10 mV erhöht. Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Shortstackkonzept bietet somit eine geeignete Basis für die Entwicklung eines 5 kW-HT-PEFC-Systems. Themenfelder für weiteren Forschungsaktivitäten liegen dabei in der Leistungssteigerung durch Gewichts- bzw. Volumenreduktion sowie der Optimierung des Wärmemanagements.

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zeigen deutlich, dass die HT-PEFC-Stacks zukünftig insbesondere in Verbindung mit einer On-Board-Versorgung einen entscheidenden Beitrag zur Effizienzsteigerung leisten können.

FROM THE COMPONENTS TO THE STACK: DEVELOPING AND DESIGNING 5-kW HT-PEFC STACKS

BY ANNE BENDZULLA

ABSTRACT:

Numerous areas of application, such as aviation or heavy goods transport, have no medium-term alternative to the middle distillates currently in use, namely diesel and kerosene. For both economic and environmental reasons, optimizing the efficiency of the systems in use is therefore a key objective. In achieving this objective, fuel cells are a promising option. Due to the lacking hydrogen infrastructure, fuel cells are equipped with an on-board supply system. The high-temperature polymer electrolyte fuel cell (HT-PEFC) is particularly suitable for such applications due to its high CO tolerance, simple water and heat management, and moderate material loads.

The aim of the present project is to develop a stack design for a 5-kW HT-PEFC system. First, the state of the art of potential materials and process designs will be discussed for each component. Then, using this as a basis, three potential stack designs with typical attributes will be developed and assessed in terms of practicality with the aid of a specially derived evaluation method. Two stack designs classified as promising will be discussed in detail, constructed and then characterized using short stack tests.

Comparing the stack designs reveals that both designs are fundamentally suitable for application in a HT-PEFC system with on-board supply. However, some of the performance data differ significantly for the two stack designs. The preferred stack design for application in a HT-PEFC system is characterized by robust operating behaviour and reproducible high-level performance data. Moreover, in compact constructions (120 W/l at 60 W/kg), the stack design allows flexible cooling with thermal oil or air, which can be adapted to suit specific applications. Furthermore, a defined temperature gradient can be set during operation, allowing the CO tolerance to be increased by up to 10 mV. The short stack design developed within the scope of the present work therefore represents an ideal basis for developing a 5-kW HT-PEFC system. Topics for further research activities include improving the performance by reducing weight and/or volume, as well as optimizing the heat management.

The results achieved within the framework of this work clearly show that HT-PEFC stacks have the potential to play a decisive role in increasing efficiency in the future, particularly when combined with an on-board supply system.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Technischer Überblick der HT-PEFC.....	5
2.1	Funktionsweise.....	5
2.2	Strom-Spannungskennlinie.....	6
2.2.1	Nernstspannung.....	7
2.2.2	Durchtrittsüberspannung.....	7
2.2.3	Überspannung durch Mischpotenzialbildung.....	8
2.2.4	Ohmsche Verluste.....	9
2.2.5	Konzentrations- und Diffusionsüberspannung.....	9
2.3	Wirkungsgradberechnung.....	10
2.4	Komponenten und Aufbau.....	11
2.4.1	Membran-Elektroden-Einheit.....	11
2.4.2	Bipolarplatten.....	12
2.4.3	Sonstige Bauteile.....	13
3	Besonderheiten der HT-PEFC	15
3.1	Abgrenzung.....	15
3.1.1	HT-PEFC, PEFC und PAFC.....	15
3.1.2	HT-PEFC und SOFC.....	18
3.2	Herausforderungen.....	20
3.2.1	Verwendung des Reformats.....	21
3.2.1.1	Verdünnungseffekt.....	22
3.2.1.2	Katalysator-„Vergiftung“.....	22
3.2.2	Reformatunabhängige Katalysatorvergiftungen.....	28
4	Komponenten- und Stackkonzepte	33
4.1	Membran-Elektroden-Einheit.....	33
4.1.1	MEA-Aufbau und Materialien.....	33
4.1.1.1	Elektrolyt- und Membranmaterialien.....	34
4.1.1.2	Katalysator.....	38
4.1.1.3	Diffusionsschicht.....	40
4.1.2	Einfluss des phosphorsauren Elektrolyten.....	42
4.1.2.1	Protonenleitung.....	42
4.1.2.2	Stofftransport.....	44
4.1.3	Alterung.....	46
4.2	Bipolarplatteneinheit.....	48
4.2.1	Betriebsbedingungen und Anforderungen.....	49
4.2.2	Prozesskonzepte.....	51
4.2.2.1	Reaktandenverteilung über der Zelle.....	51
4.2.2.2	Wärmemanagement.....	54

4.2.2.3 Medienverteilung im Stack.....	57
4.2.3 Materialien	59
4.3 Dichtung	63
4.3.1 Betriebsbedingungen und Anforderungen	63
4.3.2 Prozesskonzepte.....	65
4.3.3 Materialien	67
4.4 Endplatten und Positionierung der Komponenten	69
4.4.1 Anforderungen.....	69
4.4.2 Konzepte	70
4.5 Mögliche Stackkonzepte	71
4.5.1 Anforderungen.....	72
4.5.2 Entwicklung von Stackkonzepten.....	73
4.5.3 Bewertung der Stackkonzepte	75
5 Auslegung und Fertigung der Stack-Komponenten.....	79
5.1 Modell zur Auslegung der Bipolarplatteneinheit	79
5.1.1 Reaktandenflowfield	79
5.1.2 Kühlflowfield	82
5.1.3 Manifolds	86
5.2 Bipolarplatteneinheiten für Stackkonzept I und III.....	88
5.2.1 Stackkonzept I.....	89
5.2.1.1 Kühlflowfield	89
5.2.1.2 Reaktandenflowfield.....	94
5.2.1.3 Stackmanifold.....	99
5.2.1.4 Einfluss von Reaktandeneingangstemperatur und Isolation auf das Wärmemanagement	104
5.2.2 Stackkonzept III	107
5.2.2.1 Kühlflowfield	108
5.2.2.2 Reaktandenflowfield.....	109
5.2.2.3 Stackmanifold.....	111
5.2.3 Fertigung	113
5.2.3.1 Bipolarplatteneinheit	113
5.2.3.2 Auswirkung von Fertigungsfehlern	116
5.3 Endplatten	118
5.4 Konstruktive Lösung für Stackkonzept I und III.....	119
6 Konzept- und Materialienbewertung	123
6.1 MEA-Bewertung	123
6.1.1 Messapparatur und Wahl der Betriebsparameter	123
6.1.2 MEA-Vergleich.....	125
6.2 Shortstackuntersuchungen der Stackkonzepte I und III	128
6.2.1 Messapparatur und Wahl der Betriebsparameter	128
6.2.2 Shortstackmessungen Stackkonzept I.....	129

6.2.2.1	Bewertung Dichtungskonzepte	130
6.2.2.2	Wasserstoffbetrieb und Kühlung mit Wärmeträgeröl.....	131
6.2.2.3	Reformatbetrieb und Kühlung mit Wärmeträgeröl.....	135
6.2.2.4	Wasserstoffbetrieb und Kühlung mit Luft.....	139
6.2.3	Scale up Stackkonzept I.....	140
6.2.4	Shortstackmessungen Shortstackkonzept III.....	142
6.3	Schwachstellenanalyse und Optimierungspotenzial.....	144
6.3.1	Vergleich der Ergebnisse mit dem Stand der Technik.....	144
6.3.2	Material.....	146
6.3.3	gravimetrische bzw. volumetrische Leistungsdichte	148
6.3.4	Montage.....	151
7	Zusammenfassung und Ausblick	155
8	Literaturverzeichnis	159
10	Anhang	177
A1	Verzeichnisse	177
A2	Anhang zum Kapitel 3	188
A3	Anhang zum Kapitel 4	192
A4	Anhang zum Kapitel 5	198
A5	Anhang zum Kapitel 6	201

1 Einleitung

Die Energieforschung des 21. Jahrhunderts steht vor der Aufgabe, dem steigenden Energiebedarf bei gleichzeitiger Verknappung der Ressourcen unter zunehmender Verschärfung der ökologischen und geopolitischen Vorgaben zu begegnen. Die vorliegende Arbeit möchte dabei vor allem einen Beitrag zur Senkung des Primärenergiebedarfes durch Effizienzsteigerung mithilfe der Brennstoffzellentechnologie leisten.

In einer Brennstoffzelle wird die in einem geeigneten Brennstoff gespeicherte Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt. Dazu wird beispielsweise in einer Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle der Reaktionsraum durch eine protonenleitende, aber elektronenundurchlässige Membran getrennt, sodass die Elektronen über einen äußeren Leiterkreis von einem Reaktionsraum in den anderen gelangen. Auf dem Weg zwischen den Reaktionsräumen können die Elektronen dann von einem elektrischen Verbraucher abgegriffen werden. Durch die direkte Umwandlung der im Brennstoff vorhandenen Energie in der Brennstoffzelle ohne den Umweg der Verbrennung ist der Wirkungsgrad nicht an den Carnot'schen Wirkungsgrad gebunden.

Mit der Brennstoffzelle liegt aufgrund des potenziell hohen Wirkungsgrades eine Möglichkeit vor, den Primärenergieverbrauch zu senken [1]. Dabei verbindet sie Vorzüge wie niedrige Geräuschemissionen, geringen mechanischen Verschleiß und Flexibilität in Bezug auf die Leistungsabgabe mit den Vorteilen des kontinuierlichen Betriebs [1].

Als Brennstoff wird im Allgemeinen Wasserstoff verwendet. Neben der Nutzung des in der chemischen Industrie als Nebenprodukt anfallenden Wasserstoffes existieren für die Wasserstoffgewinnung verschiedene Ansätze: aus erneuerbaren Energien wie aus Biomasse hergestellten Alkoholen (Methanol oder Ethanol), aus regenerativen Energien - beispielsweise durch die mit Solarenergie betriebene Elektrolyse -, aus Biomassevergärung oder Grünalgen [2]. Diese Verfahren haben alle den Nachteil, dass der Wasserstoff nach der Herstellung, falls er nicht direkt vor Ort verbraucht wird, noch zum Verbraucher transportiert bzw. gelagert werden muss. Für die Wasserstoffverteilung an den Verbraucher existiert derzeit keine Infrastruktur wie beispielsweise Pipelines, und die Wasserstoffspeicherung gestaltet sich energetisch sehr aufwendig [3]. Eine Alternative zur aufwendigen Wasserstoffspeicherung und -verteilung ist insbesondere für mobile Anwendungen die On-Board-Gewinnung des Wasserstoffes mittels Reformierung. Dabei wird aus den vorhandenen Brennstoffen wie beispielsweise Diesel direkt Wasserstoff gewonnen, der mithilfe einer Brennstoffzelle sofort in elektrische Energie umgewandelt wird.

Systeme aus Reformier und Brennstoffzelle können als Auxiliary Power Unit (APU) zur Bordstromversorgung eine effizientere Nutzung des Brennstoffes ermöglichen. Der effizientere Umgang mit dem Treibstoff ist vor allem in Branchen wie der Luftfahrt oder dem Schwerlasttransport notwendig, denn hier kann auch mittelfristig nicht auf die traditionellen Treibstoffe wie Diesel oder Kerosin für den

Antrieb verzichtet werden. Da die Kosten des Treibstoffes aufgrund wachsenden Förder- und Herstellungsaufwandes steigen, die bisher eingesetzten Techniken zur Bordstromversorgung jedoch auf dem Betrieb des Antriebsaggregates auch im Stillstand, also im Leerlauf bei schlechtem Wirkungsgrad basieren, muss dem steigenden Energiebedarf der Bordstromgeräte mit einer effizienten Technik wie dem System aus Reformer und Brennstoffzelle begegnet werden.

Um einen möglichst hohen Systemwirkungsgrad der APU bestehend aus Reformer für Mitteldestillate und Brennstoffzelle zu realisieren, sollte das System möglichst einfach und damit auch kostengünstig aufgebaut sein. Das durch die Reformierung erzeugte Brenngas enthält neben Wasserstoff und Kohlendioxid auch Kohlenmonoxid, daher kann eine konventionelle Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (PEFC) nicht ohne vorherige Kohlenmonoxidfeinreinigung mit Reformat betrieben werden, da der Katalysator ansonsten mit CO „vergiftet“. Mit einer Hoch-Temperatur-Polymer-Elektrolyte Brennstoffzelle (High-Temperature-Polymer-Electrolyt Fuel Cell HT-PEFC) kann das Reformat aus Mitteldestillaten jedoch ohne CO-Feinreinigung genutzt und das System dementsprechend einfacher gestaltet werden [4]. Der Grund für die höhere CO-Toleranz der HT-PEFC liegt in den Betriebstemperaturen über 140 °C. Neben der hohen CO-Toleranz ist der Einsatz einer HT-PEFC mit weiteren Vorteilen verbunden, wie dem höheren Temperaturniveau, das sowohl den Einsatz eines kleineren Kühlers ermöglicht als auch die Nutzung der Abwärme vereinfacht. Darüber hinaus ist die HT-PEFC im Gegensatz zur PEFC für den Betrieb nicht auf eine Befeuchtung angewiesen, sodass bei der HT-PEFC das aufwendige Wassermanagement wegfällt.

Mit der HT-PEFC kann eine APU mit minimiertem systemtechnischen Aufwand realisiert werden [5]. Dazu werden HT-PEFC-Stacks in ein Reformersystem integriert. Die Entwicklung eines derartigen Stacks, bestehend aus einzelnen aufeinandergestapelten HT-PEFC-Zellen, ist Betrachtungsgegenstand und Ziel der vorliegenden Arbeit. Dabei stehen vor allem die ersten vier Stufen des Stacklebenszyklusses in unterschiedlicher Detaillierung (Vergleich Abbildung 1-1) im Vordergrund.

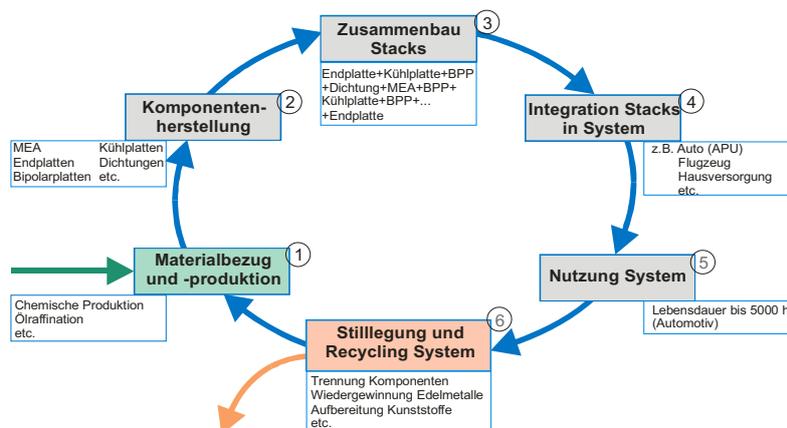


Abbildung 1-1: Lebenszyklus Stack nach [6]

So führen sowohl die Betrachtung des Materialbezugs als auch der Komponentenherstellung auf den Schwerpunkt des Stackzusammenbaus und der Stackcharakterisierung hin, der durch Überlegungen zur Stackintegration ergänzt wird.

Das Vorgehen zur Entwicklung eines HT-PEFC-Stacks in dieser Arbeit leitet sich aus den Phasen des gezeigten Lebenszyklusses ab und ist in Abbildung 1-2 dargestellt.

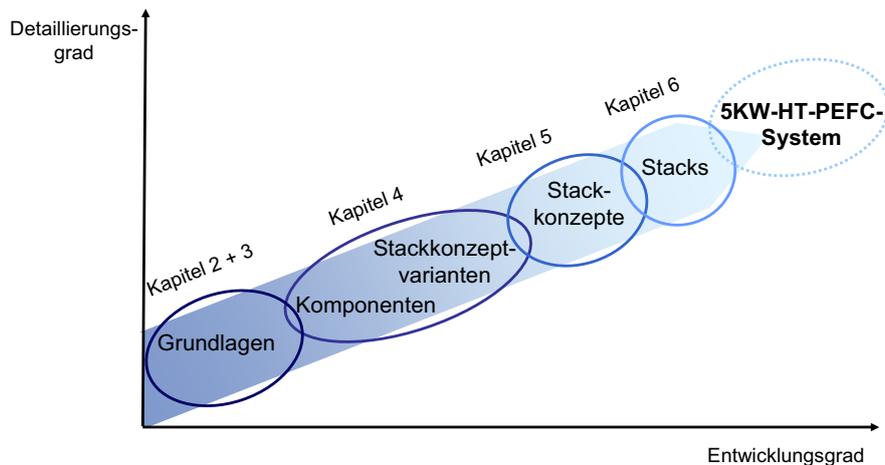


Abbildung 1-2: Entwicklung eines HT-PEFC-Stacks für die Nutzung in einem 5 kW-HT-PEFC-System im Rahmen der vorliegenden Arbeit

Einleitend werden in den Kapiteln 2 und 3 die Grundlagen der Brennstoffzelle und die Besonderheiten der HT-PEFC diskutiert. Das Kapitel 2 erläutert dazu zunächst die Funktionsweise, das Betriebsverhalten sowie den Aufbau von HT-PEFCs. Im Anschluss daran wird die HT-PEFC im Kapitel 3 zunächst gegenüber den Niedertemperaturbrennstoffzellen PEFC und PAFC sowie gegenüber der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC abgegrenzt. In folgenden Abschnitten werden die spezifischen Herausforderungen der HT-PEFC diskutiert.

Das Kapitel 4 legt dann in Form eines Überblicks über mögliche Komponenten und Prozesskonzepte die Basis für die Stackentwicklung. Dabei wird für jede Komponente der Stand der Technik detailliert diskutiert, um die für die HT-PEFC geeigneten Materialien zu bestimmen und sie in ihrem Entwicklungskontext zu evaluieren. Zum Abschluss des Kapitels 4 werden mögliche Stackkonzepte entwickelt und im Rahmen einer Fallstudie auf Eignung geprüft.

Im Kapitel 5 werden basierend auf diesen Konzepten Stacks ausgelegt und die Fertigung der Komponenten beleuchtet. Dem schließen sich im Kapitel 6 die Bewertungen der zur Verfügung stehenden MEAs und der realisierten Stacks anhand von Shortstackversuchen an, die durch eine Schwachstellenanalyse und die Ausweisung von Optimierungspotenzialen ergänzt werden. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit werden dann abschließend in einem Kapitel 7 zusammengefasst.

2 Technischer Überblick der HT-PEFC

Die Unterteilung der Brennstoffzellen in verschiedene Typen kann generell nach dem Elektrolyt oder der Betriebstemperatur vorgenommen werden. Im Zusammenhang dieser Arbeit ist besonders die Betriebstemperatur von Interesse, nach der in Hoch- und Niedertemperaturbrennstoffzellen differenziert werden kann.

Die Hochtemperaturbrennstoffzellen arbeiten bei Temperaturen zwischen 600 °C und 1000 °C. In diese Kategorie fällt beispielsweise die Solid-Oxide-Fuel-Cell (SOFC). Die Niedertemperaturbrennstoffzellen beschränken sich hingegen auf einen Temperaturbereich von 80 – 250 °C. In diese Gruppe gehören unter anderem die klassischen Polymer-Electrolyte-Fuel-Cells (PEFC) und die Phosphoric-Acid-Fuel-Cell (PAFC). Dazu zählt mit einer Betriebstemperatur zwischen 120° und 200 °C auch die High-Temperature-Polymer-Electrolyte-Fuel-Cell (HT-PEFC). Die HT-PEFC unterteilen sich wiederum in zwei Temperaturbereiche (120-140 °C und 140-200 °C). Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit ist die HT-PEFC, die im Bereich von 140 – 200 °C arbeitet.

Die folgenden Abschnitte des 2. Kapitels erläutern die HT-PEFC, wobei sie sich mit der Funktionsweise (Abschnitt 2.1), der Strom-Spannungskennlinie (Abschnitt 2.2), der Wirkungsgradberechnung (Abschnitt 2.3) sowie dem Aufbau und den Komponenten (Abschnitt 2.4) beschäftigen.

2.1 Funktionsweise

Die Brennstoffzelle ist ein galvanisches Element, mit dessen Hilfe chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt werden kann (siehe Abbildung 2-1).

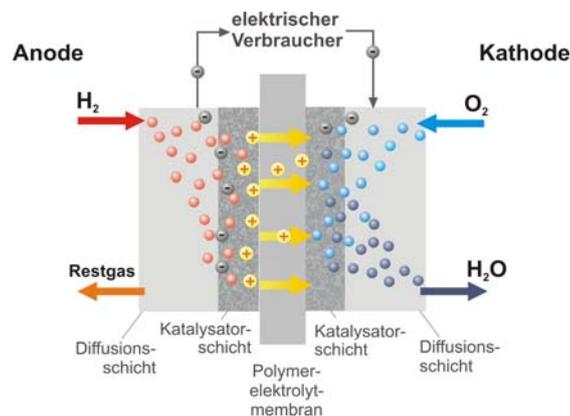


Abbildung 2-1: Schema der Funktionsweise einer HT-PEFC

Das Prinzip der Brennstoffzelle basiert auf dem Austausch von elektrischen Ladungen in Form von Elektronen und Protonen beim Ablauf einer chemischen Reaktion. Der Elektrolyt teilt die Brennstoffzelle in zwei Reaktionsräume (Anoden- und Kathodenraum) und verhindert den direkten Austausch der Elektronen. Deshalb

fließen diese von der Anode über einen äußeren Leiterkreis zur Kathode, während der Protonenaustausch durch den Elektrolyten weiterhin realisiert wird.

Die Brennstoffzellen werden kontinuierlich mit Reaktanden versorgt. Im Falle der HT-PEFC erfolgt die anodenseitige Versorgung mit Wasserstoff oder einem wasserstoffreichen Gasgemisch, während auf der Kathode Sauerstoff oder Luft zugeführt wird. Nachdem der Wasserstoff durch die Diffusionsschicht an die Katalysatorschicht gelangt ist, wird er mithilfe eines Platinkatalysators gemäß Gleichung 2-1 umgesetzt.



Die bei der Wasserstoffoxidation entstehenden Protonen wandern durch die Polymerelektrolyt-Membran, während die Elektronen über den äußeren Leiterkreis zur Kathode gelangen. Dort reagieren sie mit dem Sauerstoff, der ebenfalls den Weg durch eine Diffusionsschicht zum Platinkatalysator zurückgelegt hat, zu Wasser (siehe Gleichung 2-2).



Damit ergibt sich die Gesamtreaktion für eine HT-PEFC aus der anodischen Oxidation des Wasserstoffes (Gleichung 2-1) und der kathodischen Reduktion des Sauerstoffes (Gleichung 2-2) zu:



2.2 Strom-Spannungskennlinie

Die Spannung E einer Brennstoffzelle wird sowohl im Leerlauf ($i=0$) als auch im Betrieb ($i>0$) durch verschiedene Effekte gemindert, deren Auswirkungen auf die Brennstoffzelle sich anhand der Polarisationskurve (Abbildung 2-2) veranschaulichen lassen. Dabei wird die Spannung E über der Stromdichte i aufgetragen. Die reversible Ruheklemmspannung E^0 ergibt sich bei 25 °C und 1 bar Druck. Die auf davon abweichende Betriebsbedingungen angepasste Spannung $E(T,p)$ wird auch als Nernstspannung bezeichnet. Die Nernstspannung wird jedoch durch Verluste aufgrund von internen Strömen η_{int} weiter gesenkt. Im weiteren Verlauf dieser Polarisationskurve lassen sich drei Bereiche unterscheiden. Der erste Abschnitt bei sehr kleinen Strömen ist durch einen starken Spannungsabfall charakterisiert, der sich vor allem auf die Aktivierungsüberspannung der Sauerstoffreduktion η_{D} zurückführen lässt. Bei weiterer Steigerung der Stromdichte dominieren die ohmschen Verluste η_{Ω} und führen entsprechend dem ohmschen Gesetz zu einem nahezu linearen Kurvenverlauf. In dem sich bei weiterer Stromerhöhung anschließenden Verlauf der Polarisationskurve ist ein durch die Stofftransportlimitierung bedingtes Abknicken der Kurve zu beobachten.

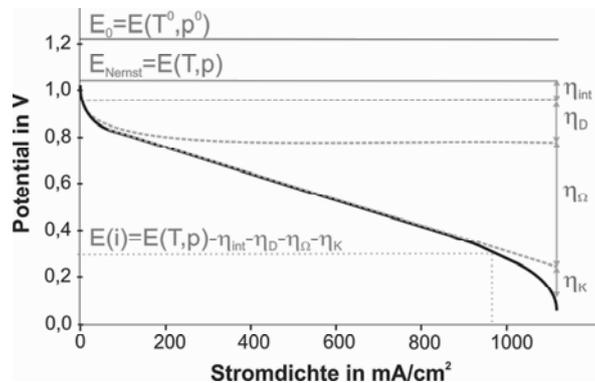


Abbildung 2-2: schematische Darstellung der Überspannungen in der Polarisationskurve

Die stromabhängige Spannung (Klemmspannung) lässt sich durch Gleichung 2-4 beschreiben:

$$E(i) = E_N - \eta_D - \eta_{int} - \eta_{\Omega} - \eta_K \quad 2-4$$

Die folgenden Abschnitte (2.2.2 bis 2.2.5) geben ein Überblick über die Nernstspannung und die spannungsmindernden Effekte: Durchtrittsüberspannung, Mischpotenzial, ohmsche Verluste und Konzentrationsüberspannung.

2.2.1 Nernstspannung

Unter Standardbedingungen (298,15 K; 1 bar_{abs}) ergibt sich für die Wasserstoffoxidation für die Entstehung von flüssigem Wasser (-237,3 kJ/mol) eine reversible Ruheklemmspannung E_0 von 1,229 V. Im Falle gasförmig anfallenden Wassers liegt der Wert bei 1,185 V. Die Betriebsbedingungen der HT-PEFC weichen jedoch deutlich von den Standardbedingungen ab. Der Einfluss der Temperatur T und der Partialdrücke der Reaktanden p_i auf die reversible Ruheklemmspannung wird durch die Nernstgleichung (Gleichung 2-5) beschrieben [8 S. 83 ff]. Dabei entspricht R der idealen Gaskonstante und z bezeichnet die Anzahl an Elektronen pro umgesetztem Mol Wasserstoff.

$$E_N = E_0 - \frac{RT}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \quad 2-5$$

2.2.2 Durchtrittsüberspannung

Die Durchtrittsüberspannung entsteht durch die Hemmung des Ladungsdurchtrittes der Elektronen durch die elektrische Doppelschicht. Diese elektrische Doppelschicht bildet sich im stromlosen Zustand an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt durch Ladungstrennung [7 S. 1032].

Aus der sogenannten Butler-Volmergleichung lässt sich nach [8 S.161 ff] die Durchtrittsüberspannung in Form der Tafelgleichung ermitteln:

$$\eta_D = b \cdot \ln \frac{i}{i_0} \quad \text{mit } b = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \quad 2-6$$

Dabei gehen die Temperatur, die ideale Gaskonstante R , die Faradaykonstante F der Durchtrittsfaktor α und die Anzahl der pro Mol Wasserstoff umgesetzten Elektronen in die sogenannte Tafelsteigung b ein. Die Stromdichte i ist auf die Austauschstromdichte i_0 bezogen.

Mit Hilfe der Austauschstromdichte i_0 können Aussagen über die elektrochemische Aktivität oder die Größe der aktiven Fläche des verwendeten Katalysators getroffen werden: je größer i_0 , desto aktiver der Katalysator oder desto größer die katalytisch aktive Fläche. In der Literatur finden sich sowohl für die Kathode als auch die Anode verschiedene Angaben zu den Werten α , b und i_0 ([9], [10], [11], [12], [13]). Die Werte für die Austauschstromdichte der Wasserstoffoxidation liegen mit 10^{-2} und 10^{-3} A/cm² [10] weit oberhalb der für die Sauerstoffreduktion an einem Platinkatalysator in phosphorsaure Umgebung bei 150 bis 160 °C ermittelten Austauschstromdichten von 10^{-9} und $9,33 \times 10^{-6}$ A/cm² [10], [11], [12], [13]. In Versuchen an Brennstoffzellen mit phosphorsäuredotierten PBI (Polybenzimidazol)-Membranen ist nach [11] und [19] bei 160 °C ein linearer Verlauf der kathodischen Überspannung mit einer Tafelsteigung von etwa 90 mV/Dekade zu beobachten. Der Vergleich der Austauschstromdichten für die Anode und die Kathode zeigt, dass im Betrieb an der Kathode deutliche höhere Überspannungen zu erwarten sind. Allerdings kann sich insbesondere die anodische Austauschstromdichte im Betrieb mit Reformat durch den Einfluss der Gasbestandteile (siehe Abschnitt 3.2.1.2) stark reduzieren.

2.2.3 Überspannung durch Mischpotenzialbildung

Überspannungen durch Mischpotenzialbildung η_{int} treten bereits im stromlosen Betrieb auf. Im Gegensatz zur Durchtrittsüberspannung hängen diese Verluste jedoch nicht mit unvermeidbaren Effekten an den Elektroden zusammen. Der Verlust durch Mischpotenzialbildung ist auf die Gaspermeabilität der Membran gegenüber den Reaktanden zurückzuführen. So diffundiert Wasserstoff von der Anode durch die Membran auf die Kathode und reagiert dort mit dem vorhandenen Sauerstoff nach Gleichung 2-3. Entsprechend wird der von der Kathode auf die Anode gelangte Sauerstoff dort umgesetzt. Dadurch wird nicht nur Katalysator für die eigentliche Reaktion blockiert, sondern auch Brennstoff verbraucht. Die Summe der verschiedenen zur Mischpotenzialbildung beitragenden Stromdichten wird als interne Stromdichte i_{int} bezeichnet:

$$i_{\text{int}} = i_{\text{H}_2} + i_{\text{O}_2} \quad 2-7$$

Die interne Stromdichte lässt sich in Abhängigkeit von dem Permeabilitätskoeffizienten k_i und der Partialdruckdifferenz zwischen den Reaktandenseiten des jeweiligen Gases Δp_i sowie der Membrandicke δ_{Membran} und der Faradaykonstante berechnen [34]:

$$i_{\text{int}} = i_{\text{H}_2} + i_{\text{O}_2} = \frac{2 \cdot F \cdot k_{\text{H}_2} \cdot \Delta p_{\text{H}_2}}{\delta_{\text{Membran}}} + \frac{4 \cdot F \cdot k_{\text{O}_2} \cdot \Delta p_{\text{O}_2}}{\delta_{\text{Membran}}} \quad 2-8$$

In [20] sind verschiedene Werte für den Permeabilitätskoeffizienten für Wasserstoff bzw. Sauerstoff durch eine 35-50 µm dicke phosphorsäuredotierte PBI-Membran angegeben; so liegt k_{H_2} für Temperaturen zwischen 80 und 180 °C bei 120 bis $380 \cdot 10^{-17} \text{ mol cm}/(\text{cm}^2 \text{ s Pa})$, während k_{O_2} von 30 auf $90 \cdot 10^{-17} \text{ mol cm}/(\text{cm}^2 \text{ s Pa})$ steigt. Zenith [21] gibt für die durch Permeation verursachte Stromdichte $33,63 \text{ A/m}^2$ an; ein ähnlicher Wert findet sich auch bei [22].

Zur Berechnung der Überspannung kann wie für die Durchtrittsüberspannung die Tafelgleichung (Vergleich Abschnitt 2.2.2) angesetzt werden:

$$\eta_{\text{int}} = b \cdot \ln \frac{i_{\text{int}}}{i_0} \quad 2-9$$

Da auch in diesem Fall die Sauerstoffreduktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, bezieht sich i_0 auf die Kathode.

2.2.4 Ohmsche Verluste

Durch die ohmschen Verluste wird die Hemmung des Ladungstransportes der Ionen und Elektroden beschrieben. Hierbei werden die Widerstände der Zellkomponenten (siehe Abschnitt 2.4) und der Kontaktwiderstand zwischen einzelnen Bauteilen zu dem flächenspezifischen Widerstand r_{Zelle} zusammengefasst. Der Zusammenhang zwischen Widerstandsüberspannung und Widerstand lässt sich dann durch das ohmsche Gesetz beschreiben:

$$\eta_{\Omega} = r_{\text{Zelle}} \cdot (i + i_{\text{int}}) \quad 2-10$$

2.2.5 Konzentrations- und Diffusionsüberspannung

Die Überspannungen, die aus der Veränderung der Konzentration von mindestens einem Reaktionsteilnehmer resultieren, werden von [8 S. 175 ff.] in Diffusions- und Konzentrationsüberspannungen eingeteilt. Durch den elektrochemischen Umsatz an den Elektroden verändern sich die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer.

Unter Konzentrationsüberspannungen η_k sind spannungsmindernde Effekte durch Verarmung an Reaktanden bzw. durch Konzentrationsminderungen der Reaktanden durch Fremdgasanteile zu verstehen.

Die Diffusionsspannung η_{Diff} resultiert hingegen aus dem limitierten Stofftransport. So steigt bei höherer Stromdichte der Stoffumsatz an und damit muss sich auch die Geschwindigkeit des Transportes der Reaktanden erhöhen. Die Geschwindigkeit des Stofftransportes durch Transportmechanismen wie der Diffusion ist jedoch beschränkt, sodass durch den begrenzten Stofftransport gerade bei höheren Stromdichten ein Mangel an Reaktanden an den Elektroden entsteht, der zu Verlusten führt.

Die Konzentrations- bzw. Diffusionsüberspannung setzt sich aus der Summe der anodischen und kathodischen Konzentrationsüberspannung zusammen (siehe Gleichung 2-11). Die detaillierte Herleitung zur Berechnung der einzelnen Überspannungen kann beispielsweise [8 S. 190] entnommen werden.

$$\eta_{k/Diff} = \eta_{k/Diff_K} + \eta_{k/Diff_A} \quad 2-11$$

Für eine mit reinem Wasserstoff betriebene Brennstoffzelle ist die Überspannung der Kathode maßgebend, da die Sauerstoffdiffusion im Vergleich zur Wasserstoffdiffusion langsamer abläuft. Zusätzlich dazu ist der Sauerstoffpartialdruck im Luftbetrieb gesenkt und die Diffusion durch den Stickstoff behindert. Die Konzentrationsüberspannung an der Anode kann durch den Einsatz von Reformat an Bedeutung gewinnen. Dies ist einerseits durch die Verringerung des Wasserstoffpartialdrucks und die Behinderung der Diffusion bedingt. Andererseits spielt jedoch auch die aufgrund der durch Verunreinigungen verursachte Einschränkung der freien Katalysatorpartikel und die damit einhergehende Verlängerung des Diffusionsweges eine wichtige Rolle (Details siehe Abschnitt 3.2.1).

2.3 Wirkungsgradberechnung

Der ideale oder thermodynamische Wirkungsgrad von Brennstoffzellen berechnet sich aus dem Verhältnis der Gibbsenthalpie zur Reaktionsenthalpie bzw. mithilfe der sogenannten Heizwertspannung $E^H = -\Delta H/nF$ nach Gleichung 2-12:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = \frac{E_0}{E^H} \quad 2-12$$

Für die HT-PEFC ergibt sich unter Annahme der Entstehung von flüssigem bzw. gasförmigem Wasser ein thermodynamischer Wirkungsgrad von 0,829 bzw. 0,98.

Der Lastwirkungsgrad der Brennstoffzelle lässt sich nach Gleichung 2-13 aus dem Verhältnis von Klemmspannung $E(i)$ und Heizwertspannung ermitteln.

$$\eta_L = \frac{E(i)}{E^H} \quad 2-13$$

Für den Fall, dass der Wasserstoff nicht ins System zurückgeführt wird, ist für den überstöchiometrischen Betrieb von Brennstoffzellen der Umsatzwirkungsgrad (η_U) zu beachten. Der Umsatzwirkungsgrad wird durch das Verhältnis von umgesetztem zu abgeführtem Wasserstoff beschrieben.

Der Gesamtwirkungsgrad einer Brennstoffzelle ist aus dem Produkt der beschriebenen Wirkungsgrade nach Gleichung 2-14 zu berechnen.

$$\eta_{BZ} = \eta_{th} \cdot \eta_L \cdot \eta_U \quad 2-14$$

2.4 Komponenten und Aufbau

Wie im Abschnitt 2.2 erläutert ist die Spannung, und damit auch die Leistung, einer einzelnen Zelle begrenzt. Um sie zu erhöhen, werden mehrere Zellen in einem sogenannten Brennstoffzellenstapel (englisch: Stack) in Reihe geschaltet. Der Aufbau eines HT-PEFC-Stacks ist in Abbildung 2-3 dargestellt. Zwischen den Endplatten sind Einheiten (Zellen) aus Flussfeldplatten und Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) angeordnet. Dabei befindet sich in der Mitte zwischen je zwei Stromkollektorplatten die MEA. Bei der im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewählten bipolaren Verschaltung wechseln sich Stromkollektorplatten der Anode und der Kathode ab, und werden daher auch als Bipolarplatten (BPP) bezeichnet. Der Transport der Reaktionsedukte und -produkte zu den einzelnen Zellen wird im Stack durch sogenannte Manifolds realisiert. Zwischen den Endplatten, den Bipolarplatten und den MEA befinden sich Dichtungen. Zum Verspannen eines Stacks werden beispielsweise Gewindestangen verwendet.

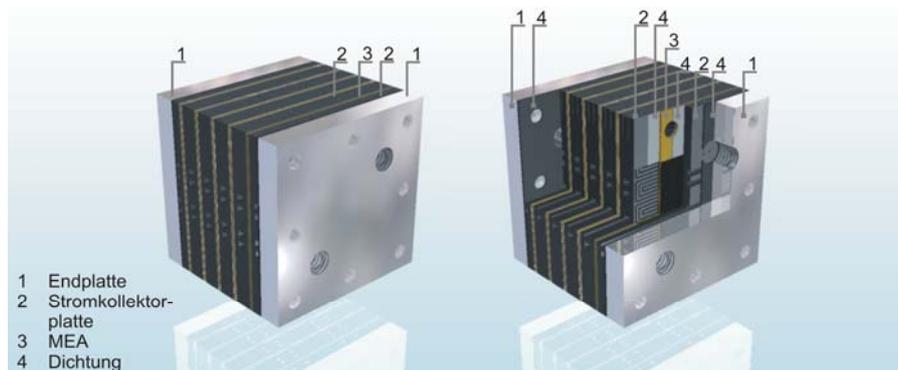


Abbildung 2-3: Komponenten einer Brennstoffzelle

Die folgenden Abschnitte geben einen kurzen Überblick über die wichtigsten Komponenten eines Brennstoffzellenstapels.

2.4.1 Membran-Elektroden-Einheit

In der Membran-Elektroden-Einheit finden die elektrochemischen Reaktionen an der katalytisch aktiven Fläche (im Folgenden: aktive Fläche) statt. Die MEA setzt sich aus einer mehrlagigen Struktur aus der Membran, dem Katalysator und der Diffusionsschicht zusammen.

Die Membran besteht aus säuredotiertem Polymer und trennt den Anoden- vom Kathodenraum (Abbildung 2-3). Sie dient dazu, die jeweiligen Reaktionsedukte und –produkte zuverlässig zu separieren. Darüber hinaus isoliert die Membran die Reaktandenräume elektrisch, während die Protonen ungehindert von der Anode zur Kathode gelangen sollen. Zur Erfüllung dieser Aufgaben muss das Membranmaterial folgende Eigenschaften besitzen:

- hohe ionische Leitfähigkeit in Bezug auf die Protonen,

- hohen elektrischen Widerstand,
- geringe Permeabilität gegenüber Sauerstoff und Wasserstoff, sowie
- chemische, thermische, mechanische Stabilität über die gesamte Betriebszeit.

Die einzelnen Kriterien stehen z. T. im Gegensatz zu einander. So begünstigt eine sehr dünne Membran die Ionenleitfähigkeit und verkleinert die Baugröße, während sich die mechanischen Eigenschaften verschlechtern und die Gaspermeabilität zunimmt. Die einzelnen Kriterien müssen gegeneinander abgewogen werden, um die den Aufgaben bestmöglich angepasste Konfiguration der Membran zu realisieren.

Als Katalysator wird in Niedertemperaturbrennstoffzellen ein Platin- oder Platinlegierungskatalysator eingesetzt. Der Katalysator sollte sich durch die aufgeführten Kriterien auszeichnen:

- hohe katalytische Aktivität und
- stabiles Langzeitverhalten.

Aus Kostengründen sollte der Grad der Katalysatorbelegung so gering wie möglich gehalten werden. In der Regel liegt die Belegung dabei für die HT-PEFC unter einem $\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ pro Elektrode [34].

Die Diffusionsschicht erfüllt die Funktion der Versorgung des Katalysators mit Reaktanden und realisiert gleichzeitig den Abtransport der Reaktionsprodukte inklusive der Ladungsträger. Darüber hinaus ist sie während der Montage und des Betriebs des Stacks mechanischen Belastungen ausgesetzt. Daher muss die Diffusionsschicht die nachfolgenden Fähigkeiten besitzen:

- hohe elektrische Leitfähigkeit
- hohe Permeabilität gegenüber den Reaktanden und
- chemische, mechanische sowie thermische Beständigkeit.

Ein Überblick über die für HT-PEFC genutzten MEA-Materialien sowie eine Beschreibung der Auswahl der im Rahmen dieser Untersuchung genutzten MEAs finden sich in Kapitel 4 und 6.

2.4.2 Bipolarplatten

Die Bipolarplatten stabilisieren den Brennstoffzellenstack. Darüber hinaus stellen sie eine gleichmäßige Reaktandenverteilung über der gesamten aktiven MEA-Fläche sicher und sorgen für den Abtransport der Reaktionsprodukte. Sie dienen auch der Realisierung des Wärmemanagements der Zelle. Eine weitere wesentliche Aufgabe der Bipolarplatten besteht darin, Elektronen über einen externen Stromkreis von der Anode zur Kathode zu leiten. Sowohl für den Reaktandentransport als auch für die Abfuhr der Reaktionswärme im Betrieb werden die Bipolarplatten mit einer definierten Geometrie, beispielsweise in Form eines Mäanders, versehen (siehe Abbildung 2-3). Dabei wird die Betriebstemperatur

durch den Wärmeaustausch zwischen der Zelle und einem Wärmeträgermedium geregelt.

Das Material, aus dem die Bipolarplatten gefertigt werden, muss also verschiedenen Anforderungen genügen:

- hohe elektrische Leitfähigkeit,
- chemische, thermische, mechanische Stabilität - dabei ist insbesondere auf die Oxidations- und Reduktionsbeständigkeit Wert zu legen - ,
- sowie hohe Dichte gegenüber allen auftretenden Stoffen.

Darüber hinaus sollte sich das Plattenmaterial durch eine geringe Dichte, hohe Stabilität bei geringer Materialstärke und geringen Fertigungsaufwand auszeichnen.

Im Kapitel 5 werden die Anforderungen an die Bipolarplatten für HT-PEFC spezifiziert und sowohl Material- als auch Prozesskonzepte diskutiert und bewertet.

2.4.3 Sonstige Bauteile

Zur Montage einer Brennstoffzelle sind über die oben beschriebenen hinaus weitere Komponenten notwendig. So werden Endplatten für die mechanische Stabilisierung der Zelle beispielsweise mit Zugankern verspannt. Dabei ist darauf zu achten, dass der Anpressdruck möglichst gleichmäßig aufgebracht wird. Die Medienversorgung kann ebenfalls durch entsprechende Abschlüsse über die Endplatten realisiert werden. Um einen Kurzschluss von Anode und Kathode zu vermeiden, muss entweder die gesamte Zelle mindestens jedoch eine Endplatte elektrisch isoliert werden. Im Falle einer isolierten Endplatte muss der Strom über eine Stromabnehmerplatte abgegriffen werden. Alle erwähnten Bauteile müssen den thermischen und mechanischen Anforderungen der HT-PEFC genügen sowie chemisch resistent gegenüber den auftretenden Stoffen sein.

3 Besonderheiten der HT-PEFC

In diesem Kapitel wird die HT-PEFC mit weiteren gängigen Brennstoffzellentypen, die sich prinzipiell ebenfalls für den Betrieb mit Reformat eignen, verglichen. Dazu erfolgt im Abschnitt 3.1 die Abgrenzung der HT-PEFC gegenüber den Niedertemperatur-Brennstoffzellen PAFC und PEFC sowie der Vergleich mit der Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC insbesondere im Hinblick auf den Einsatz als APU. Dabei werden sowohl die Vorteile und Nachteile der HT-PEFC diskutiert als auch Entwicklungspotenziale aufgezeigt. So ergeben sich aus den besonderen Eigenschaften der HT-PEFC insbesondere in Kombination mit einem Reformerspezifische Forschungsschwerpunkte, die in den Abschnitten 3.2.1 bis 3.2.2 beleuchtet werden. Dabei liegt der Schwerpunkt der Diskussion auf den Herausforderungen, die in direktem Zusammenhang mit den Stackbauteilen stehen bzw. durch diese positiv beeinflusst werden können.

3.1 Abgrenzung

In diesem Abschnitt sollen zunächst die Niedertemperaturbrennstoffzellen PEFC und PAFC mit der HT-PEFC spezifiziert und verglichen werden (Abschnitt 3.1.1), um im Anschluss daran die Unterschiede zwischen HT-PEFC und SOFC zu diskutieren (Abschnitt 3.1.2). Da der Fokus der vorliegenden Arbeit auf der Verwendung der Brennstoffzelle als APU in Verbindung mit einem Mitteldestillat-Reformer liegt, werden für den Vergleich der Niedertemperaturbrennstoffzellen vor allem Kriterien herangezogen, die Rückschlüsse auf die Eignung der Brennstoffzellen für den Einsatz in einer solchen APU ermöglichen. Dabei sind zum Erreichen der anwendungsspezifischen Zielvorgabe beispielsweise an die gravimetrische Leistungsdichte einer APU von 0,5 kW/kg (Brennstoffzellenstack 1 kW/kg) für Luftfahrtanwendungen [28 S. 24] bzw. 0,1 kW/kg für die APU eines Kühllastwagens [32], sowohl die Leistungsdaten als auch die Systemkomplexität zu beachten. Als Kriterien zur Bewertung der Brennstoffzellen werden unter anderem das Temperaturniveau, die mechanische Stabilität, die Protonenleitfähigkeit, die Toleranz gegenüber des im Reformat enthaltenen Kohlenmonoxids und der Systemwirkungsgrad verglichen.

3.1.1 HT-PEFC, PEFC und PAFC

Eine Gemeinsamkeit der HT-PEFC, der PEFC und der PAFC besteht in der Protonenleitung; ihr liegen grundsätzlich zwei Mechanismen zugrunde: die Strukturdiffusion ähnlich dem für Wasser bekannten Grotthussmechanismus und der „Vehikelmechanismus“ (siehe Abschnitt 4.1.1.1). Der Protonentransport beim Grotthussmechanismus erfolgt durch Umlagerung von Bindungen in einer Kette von Wasserstoffbrückenbindungen; die Ladungen werden also von Molekül zu Molekül „weitergereicht“. Im Gegensatz dazu erfolgt die Protonenleitung im Falle des Vehikelmechanismus durch sogenannte Trägermoleküle [7 S. 847], [40 S. 13]. Allerdings unterscheiden sich die Protonenleiter und die in den Brennstoffzellen eingesetzten MEA ebenso wie die Komponenten durch ihre Materialien und Eigenschaften voneinander.

In der PEFC besteht die MEA aus einem, in einer Perfluorsulfonsäure-Membran (englisch: perfluorinated sulphonic acid; PFSA) immobilisierten, Elektrolyten mit einem kohlenstoffgeträgerten Platinkatalysator auf der Kathode sowie einem Platin-Rutheniumkatalysator auf der Anode. Diese MEA kann im Betrieb Druckunterschiede von 0,3 bar [37], [38] tolerieren. Die Protonenleitfähigkeit der PEFC beruht gleichermaßen auf beiden vorgestellten Mechanismen und erreicht Werte von mindestens 0,2 S/cm (80 °C, 98% RH [43 S.75]). Um diese Protonenleitfähigkeit zu gewährleisten, muss in der PFSA-Membran ein Wassergehalt von mindestens 30 % aufrecht erhalten werden [43 S. 76]. Dazu ist eine relative Feuchte im Reaktandengas von 80 bis 100% [34] zu gewährleisten. Diese Werte begrenzen die Temperatur des Reaktandengases selbst für den druckbeaufschlagten Betrieb (3 bar) auf maximal 120°C [43 S.75], [44]. Der durch den Ladungstransport auftretende Transport von Wasser von der Anode zur Kathode [45] von bis zu 3 Wassermolekülen pro Proton (bei 80 °C) [46] muss beim Wassermanagement nur beachtet werden, falls er nicht durch Rückdiffusion des an der Kathode entstehenden Wassers zur Anode ausgeglichen wird. Bei den heutigen dünnen Membranen ist die Rückdiffusion im Allgemeinen ausreichend, um das Austrocknen der Anode zu verhindern.

Ein größeres Problem stellt die trotz des Einsatzes von Platin-Ruthenium als Katalysator auf der Anode der PEFC geringe CO-Toleranz von 100 ppm (bei 80 °C) dar [1], [24], [25], [49], [50]. Damit ist der Betrieb der PEFC mit Reformat erst nach einer CO-Feinreinigung möglich. Die CO-Feinreinigung ist laut [49] mit Problemen wie mangelnder Standhaftigkeit, ungenügender Selektivität und hoher Komplexität verbunden und verursacht zusätzliche Kosten [197]. Auch das Wassermanagement und das niedrige Temperaturniveau erfordern zusätzliche Peripherieanlagen wie Befeuchter und Kühler, die sich negativ auf die Baugröße und das Gewicht auswirken. Die Baugröße stellt insbesondere für den mobilen Anwendungsbereich einen deutlichen Nachteil [39] dar, schließt aber den Einsatz der PEFC als APU nicht generell aus. In der Abschätzung des Systemwirkungsgrades in einer APU erreicht die PEFC aufgrund ihres hohen Zellwirkungsgrades (siehe Anhang A 2.1) Werte bis zu 45 %.

Im Gegensatz zur PEFC arbeitet die PAFC mit einem flüssigen Elektrolyten; der Phosphorsäure [35]. Diese wird in einer Matrix aus Siliciumcarbid (SiC) mit PTFE-Binder eingelagert [36]. Dieser Aufbau bedingt eine geringe Toleranz gegenüber mechanischen Belastungen wie Druckunterschieden zwischen den Reaktandenräumen über 0,03 bar [37], [39] und erschwert die Handhabung und Herstellung. Die Leitfähigkeit der PAFC entspricht mit einem Wert von 0,1 S/cm bei 200 °C [41] der Leitfähigkeit von reiner Phosphorsäure. Aufgrund der Verwendung von Phosphorsäure als Elektrolyt wird die Protonenleitung auch ohne Befeuchtung der Reaktandengase aufrechterhalten. Damit ist die Betriebstemperatur nicht durch die Befeuchtung, sondern durch die mögliche Degradation der Materialien und der Dehydratisierung der Phosphorsäure auf Temperaturen von 250 °C begrenzt. Diese hohen Betriebstemperaturen ermöglichen eine CO-Toleranz von 1-2 % (nach [25] 5 %). An die Matrix mit dem Elektrolyten schließen sich sowohl auf der Anode als auch auf der Kathode kohlenstoffgeträgerte Platinkatalysatoren an [48]. Die

Reaktionsgeschwindigkeit der Sauerstoffreduktion ist durch die Anwesenheit von Phosphorsäure an der Kathode beeinträchtigt [38]. Durch die schlechtere Reaktionskinetik der ORR verringert sich der Brennstoffzellenwirkungsgrad und trägt zum gegenüber der PEFC um 5 % geminderten Systemwirkungsgrad bei. Die Nutzung in mobilen Systemen wird jedoch durch den gegenüber mechanischen Belastungen empfindlichen Elektrolyten eingeschränkt. Daher ist die PAFC nach [23 S. 16] nur eingeschränkt im mobilen Bereich nutzbar. Auf dem Gebiet der stationären Anwendungen hat die PAFC allerdings mit der Kommerzialisierung des von UTC Pure Cell 200 (früher: PC25TMSystems ONSI) bereits Marktreife erreicht [51 S. 797].

Die Abbildung 3-1 fasst die Merkmale der PEFC und der PAFC zusammen und stellt sie den entsprechenden Werten der HT-PEFC gegenüber. Neben diesen Angaben sind Informationen über den Anwendungsbereich, den Entwicklungsstand sowie das Entwicklungspotenzial ergänzt. Im rechten Teil der Abbildung werden die Kriterien anhand einer Farbskala von rot „ungenügend“ über gelb „befriedigend“ bis grün „gut“ bewertet. Die generelle Eignung für den Einsatz in einem System aus Reformer und Brennstoffzelle ist für die drei betrachteten Brennstoffzellentypen gegeben, da die Bewertung in den gelben oder grünen Bereich fällt.

Kriterium	Brennstoffzellentyp			Bewertung		
	PEFC < 120°C	HT-PEFC < 200°C	PAFC < 250°C			
Temperaturbereich	< 120°C	< 200°C	< 250°C			○ PEFC △ PAFC ● HT-PEM
Elektrolyt	fest (PFSA)	fest (säure-dotiertes PBI)	flüssig (H ₃ PO ₄) in Matrix		△	○ ●
Protonenleitfähigkeit der MEA	0,2 S/cm	0,08 S/cm	0,1 S/cm		●	△ ○
max. Differenzdruck	0,3 bar	0,3 bar	0,03 bar	△		○ ●
CO-Verträglichkeit	< 100ppm	< 1-3%	< 1-5%	○		● △
Kathodenkinetik	„schnell“	„langsam“	„langsam“		△ ●	○
Systemwirkungsgrad	30-45%	25-40%	30-40%		△ ●	○
Anwendungsbereich	portabel, mobil	mobil, stationär	stationär	△	● ○	
Entwicklungsstand	Entwicklung	Entwicklung	Kommerziell	●	○	△
Entwicklungspotential	hoch	hoch	niedrig	△	○ ●	

Abbildung 3-1: Vergleich und Bewertung (rot-mangelhaft bis grün gut) von Wasserstoff NT-FC (Belegstellen siehe Abschnitt A 2.1)

Wie bereits im Abschnitt 2.4 erläutert, wird in der HT-PEFC ebenso wie in der PEFC eine Polymermembran verwendet. Die HT-PEFC-Membran stammt aus der Gruppe der Polybenzimidazole (PBI), deren Protonenleitfähigkeit analog zur PAFC auf dem Einsatz von Phosphorsäure beruht. Der maximale Differenzdruck des phosphorsäure-dotierten PBIs entspricht dem Wert der PEFC von 0,3 bar [37], [38] und ist somit zehnfach größer als der der PAFC. Die PBI-Membranen tolerieren jedoch im Brennstoffzellenbetrieb mit 200 °C weitaus höhere Temperaturen als die

PEFC [33]. Der Protonenleitung in der HT-PEFC liegen sowohl der Grotthuss- als auch der Vehikelmehanismus zugrunde. Dabei liegt die Leitfähigkeit bei 0,08 S/cm (bei 175 °C, Dotierungsgrad 14,2, RH 0 %) [157]. Wie in der PAFC ist keine Befeuchtung zur Protonenleitung notwendig [47]. Damit entfällt in der HT-PEFC das aufwendige Wassermanagement, das für den Betrieb der PEFC notwendig ist. Der Vergleich zur PAFC hat [38] außerdem gezeigt, dass die Kombination von Polymerelektrolyt und Phosphorsäure die Kinetik der Sauerstoffreduktion verbessert. Auch die Herstellung und Handhabung der phosphorsäure-dotierten PBI-Membran ist einfacher als die der SiC-Matrix der PAFC (Vergleich der Quellen: [37], [38], [39], [178]).

In der HT-PEFC werden je nach Bezugsquelle der MEA kohlenstoffgeträgertes Platin oder kohlenstoffgeträgerte Platinlegierungen als Katalysator eingesetzt [48]. Die CO-Toleranz liegt aufgrund der hohen Betriebstemperatur bei etwa 1 % CO (140 °) bzw. 3 % (200 °C) [30], sodass die Platinlegierungen, falls sie eingesetzt werden, nicht der CO-Toleranz, sondern im Allgemeinen der Verbesserung der Sauerstoffreduktion dienen. Die Erhöhung der Temperatur und damit die Steigerung der CO-Toleranz ist jedoch auch bei der HT-PEFC durch die mit der Temperatur zunehmende Dehydratisierung der Phosphorsäure und die thermische Stabilität der Materialien begrenzt. So ist das in der HT-PEFC verwendete Polybenzimidazol (PBI) laut [33] in einer Sauerstoff- bzw. Wasserstoffatmosphäre bis 200°C stabil. Die durch die Phosphorsäure gehemmte kathodische Reaktion [37] schlägt sich in der Abschätzung des Systemwirkungsgrades nieder, der etwa 5 % unter dem der PEFC liegt. Dabei ist jedoch die durch das im Vergleich mit der PEFC höhere Temperaturniveau der HT-PEFC mögliche Wärmenutzung noch nicht beachtet. So verringert sich in der HT-PEFC beispielsweise die Baugröße des Kühlers. Aufgrund der Möglichkeit der Kraft-Wärmekopplung und der kompakten Bauweise, ohne CO-Feinreinigung bzw. Wassermanagement, bietet die HT-PEFC sowohl die Möglichkeit des stationären als auch die des mobilen Einsatzes.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die HT-PEFC die Vorteile der PEFC mit denen der PAFC verbindet, indem sie einen unempfindlichen Elektrolyten mit hoher CO-Toleranz und einem einfachen Systemaufbau kombiniert.

3.1.2 HT-PEFC und SOFC

Prinzipiell kommt auch die SOFC für den mobilen Einsatz in Verbindung mit einem Reformer in Frage. Im Gegensatz zu den Niedertemperatur-Brennstoffzellen weichen die Eigenschaften der HT-PEFC und der SOFC stark voneinander ab. Die HT-PEFC und die SOFC unterscheiden sich nicht nur durch ihre Betriebstemperatur von 140 -200 °C bzw. 600 - 1000 °C, sondern auch durch ihren Elektrolyten und Zellreaktionen deutlich voneinander. So kommt bei der SOFC kein protonenleitender sondern ein sauerstoffionenleitender Elektrolyt zum Einsatz. Die Abbildung 3-2 zeigt den Ionenaustausch und die entsprechenden Elektrodenreaktionen der HT-PEFC und der SOFC.

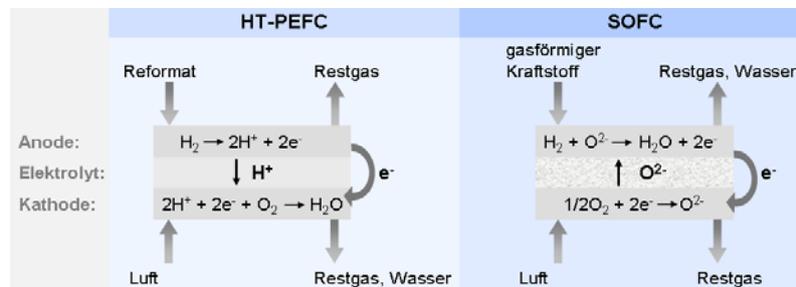


Abbildung 3-2: Funktionsweise HT-PEFC und SOFC

Im Unterschied zur HT-PEFC kann Methan direkt in der SOFC reformiert werden (Abbildung 3-3), wodurch sich der Aufwand für die Brennstoffgewinnung deutlich reduziert und sich der Systemaufbau vereinfacht. Bedingt durch die hohe Temperatur ist es in der SOFC weiterhin möglich, einen Nicht-Edelmetallkatalysator wie Nickel auf der Anode einzusetzen, während für die Kathode strontiumdotiertes Lanthanmanganit verwendet wird. Dieser Kostenersparnis durch den Nickelkatalysator stehen jedoch sehr hohe Herstellungskosten für den keramischen (Yttriumstabilisiertes Zircondioxid) Ionenleiter gegenüber [52 S. 14]. Auch die Anforderungen an die verwendeten Materialien steigen durch die Temperatur stark. Außerdem können in dem Temperaturbereich Interdiffusionsprobleme auftreten, die sich negativ auf die Integrität der Zelle auswirken [52 S. 14]. Die hohe Betriebstemperatur sorgt auch für die im Vergleich mit der HT-PEFC lange Startphase [54]. Des Weiteren ist das An- bzw. Abfahren der SOFC mit einem erhöhten Risiko der Leckage verbunden, da das zur Dichtung eingesetzte Glaslot empfindlich auf die thermomechanischen Belastungen durch Temperaturschwankungen reagiert. Aus diesem Grund liegt das klassische Anwendungsgebiet in der stationären Hausenergieversorgung und in BHKWs [55]. Darüber hinaus ist die SOFC laut [55] generell auch für den Einsatz als APU geeignet. Im Hinblick auf die Anwendung als APU befinden sich sowohl die HT-PEFC als auch die SOFC derzeit im Stadium der Entwicklung und Demonstration. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die HT-PEFC aufgrund des unproblematischen An- und Abfahrverhaltens im mobilen Bereich in Kombination mit einem Reformier zu einem früheren Zeitpunkt realisierbar ist als die SOFC-basierte APU [57].

Für mobile Anwendungen stellt ein Brennstoffzellensystem mit einer HT-PEFC einen Kompromiss zwischen dem System aus Hoch- bzw. Niedertemperaturbrennstoffzelle und Brenngaserzeugung dar. So sind verglichen mit der SOFC mehr Aufbereitungsschritte notwendig (siehe Abbildung 3-3) und der Systemwirkungsgrad niedriger, aber das Temperaturniveau entspricht eher den Anforderungen mobiler Anwendungen, da die Wärme im Gegensatz zur PEMFC auf einem nutzbaren Niveau anfällt, im Vergleich zur SOFC jedoch moderate Anforderungen an die Materialien stellt. Im Gegensatz zur im Temperaturniveau und CO-Toleranz vergleichbaren PAFC verfügt die HT-PEFC jedoch über einen weitaus unempfindlicheren Elektrolyten und ist somit besser für den Einsatz in einer APU geeignet.

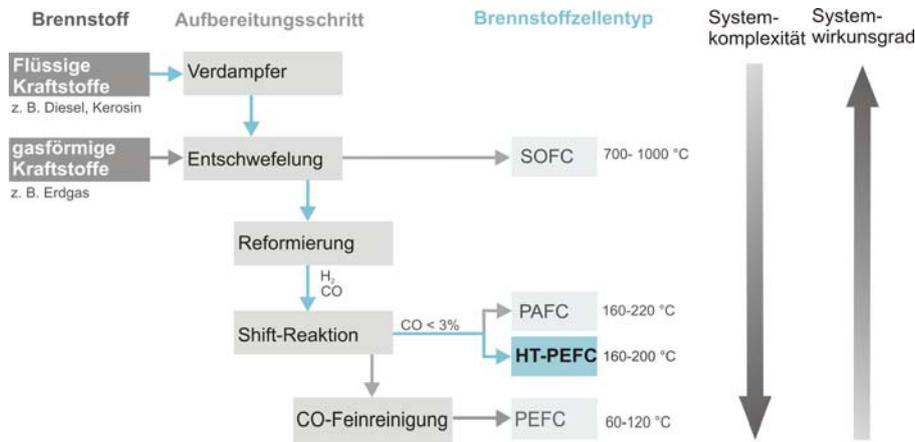


Abbildung 3-3: Brennstoffaufbereitung in Anlehnung an [25]

3.2 Herausforderungen

Trotz der Übertragbarkeit vieler Erkenntnisse aus der Brennstoffzellenforschung insbesondere aus dem Gebiet der PEFC und PAFC stellen sich für die Erforschung und Entwicklung von HT-PEFC Brennstoffzellensystemen neue Herausforderungen, da sich aus der Kombination von z. T. schon aus anderen Brennstoffzellentypen bekannten Phänomenen neue Effekte und Schwerpunkte für die Auslegung und Optimierung der HT-PEFC ergeben.

Diese Schwerpunkte lassen sich wie in Abbildung 3-4 dargestellt verschiedenen Ebenen zuordnen, wobei die Ebenen nicht voneinander isoliert betrachtet werden können, sondern sich gegenseitig beeinflussen.

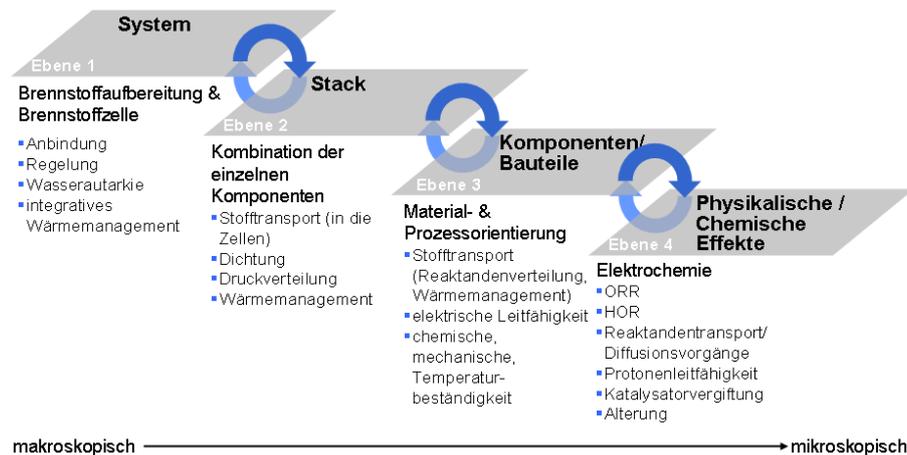


Abbildung 3-4: Herausforderungen HT-PEFC in Einzelebenebenen

Die Ebenen sind ausgehend von der makroskopischen bis hin zur mikroskopischen Sicht auf die Brennstoffzelle von links nach rechts angeordnet. So befindet sich auf der ersten Ebene das System aus Brennstoffaufbereitung und dem

Brennstoffzellenstack, wobei der Stack hier als Blackbox verstanden wird. Auf der Ebene 2 hingegen wird der Stack als Kombination einzelner Bauteile betrachtet. Die detaillierte Diskussion der jeweiligen Komponenten des Stacks werden der Ebene drei zugeordnet, während sich die vierte Ebene mit den physikalischen und chemischen Effekten in der HT-PEFC beschäftigt.

Der Schwerpunkt der Ebene 4 liegt vor allem auf der Elektrochemie, der Sauerstoffreduktion (englisch: Oxygen-Reduction-Reaction, ORR), der Wasserstoffoxidation (englisch: Hydrogen-Oxidation-Reaction, HOR) und den diese Kinetik maßgeblich beeinflussenden Phänomenen wie Stofftransport (insbesondere durch Diffusion), den katalytischen Effekten und der Degradation des Substrates und des Katalysators. Diese Vorgänge finden vor allen in der MEA statt. Hier kommt es aufgrund der Phosphorsäure zu einer erschwerten Diffusion insbesondere des Sauerstoffes. Darüber hinaus können die Phosphationen die Katalysatorpartikel der Anode und der Kathode blockieren (Abschnitt 3.2.2). Auch die Verringerung freier, also der Reaktion zur Verfügung stehender Katalysatorpartikel durch Bestandteile des Reformates (Abschnitt 3.2.1) hat einen wesentlichen Einfluss auf die Zelleistung. Die in der MEA gerade im Zusammenhang mit der phosphorsauren Umgebung auftretenden Effekte werden im Abschnitt 4.1 näher beschrieben.

Diese phosphorsaure Umgebung insbesondere in Verbindung mit Temperaturen von bis zu 200°C stellt auch für die übrigen in der HT-PEFC eingesetzten Bauteile eine Herausforderung dar. Allerdings liegt der Fokus der dritten Ebene nicht nur auf der Materialauswahl, sondern auch auf der verfahrenstechnischen Umsetzung der gestellten Anforderungen, wie dem Stofftransport, dem Wärmemanagement und Ähnlichem (Kapitel 4). Auf der zweiten Ebene liegt der Schwerpunkt auf der Kombination der einzelnen Stackkomponenten. Dies betrifft sowohl die Dichtung nach außen und untereinander als auch die Verteilung der Medien (Reaktanden und Kühlmedien). Insbesondere das Prozesskonzept für den Stofftransport, das seinerseits die Vorgaben der MEA erfüllen muss, beeinflusst die Konzipierung des Stacks, da hier die homogene Verteilung der Medien auf die einzelnen Zellen angestrebt wird (siehe Abschnitt 4.2). Auf der ersten Ebene liegt der Fokus dann auf der Integration des Stacks in das System. Dieser Schritt beinhaltet sowohl den Betriebszustand, mit Aufgaben wie der Wasserautarkie und der Wärmeintegration, als auch die An- und Abfahrprozeduren.

In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Bauteil- und Stackkonzipierung, also den Ebenen zwei und drei. Da diese jedoch nicht losgelöst von den anderen Ebenen zu betrachten sind, sollen die folgenden Abschnitte die Kriterien der vierten Ebene erläutern, um das Verständnis der Diskussion der Bauteil- und Stackkonzipierung in den Kapiteln 4 und 5 zu erleichtern.

3.2.1 Verwendung des Reformats

Der Betrieb der in dieser Arbeit betrachteten HT-PEFC-Stacks erfolgt anodenseitig mit Reformat aus Mitteldestillaten (Details siehe [26], [28], [29]).

Darunter ist ein Gasgemisch aus Wasserstoff, Stickstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid zu verstehen (siehe Tabelle 3-1).

Tabelle 3-1: Zusammensetzung des Reformats in Volumenprozent

	H ₂	N ₂	CO ₂	CO	Argon	Methan	überhitzter Wasserdampf
Feucht	33,1	28,7	15,6	0,8	0,4	0,2	21,4
Trocken	42,1	36,5	19,8	1	0,3	0,5	0

Die Verwendung des Reformats bringt im Vergleich mit der Nutzung von reinem Wasserstoff einige Besonderheiten in Bezug auf die Elektrodevorgänge der Anode mit sich. So wirken sich sowohl der Verdünnungseffekt durch den Anteil an Fremdgas als auch die Blockierung von Katalysatorpartikeln durch Reformatbestandteile negativ auf die Kinetik aus.

3.2.1.1 Verdünnungseffekt

Der Verdünnungseffekt hat eine Leistungsminderung zur Folge und wird durch die zusätzlich zum Wasserstoff enthaltenen Reformatbestandteile verursacht. Zum einen senken die Fremdgasanteile den Wasserstoffpartialdruck und damit auch die Nernstspannung (Abschnitt 2.2.1). Der Einfluss der sinkenden Wasserstoffkonzentration auf die Stromdichte ergibt sich nach [56] zu:

$$i = \left(\frac{c}{c_{\text{ref}}} \right)^{\gamma} \cdot f(\eta) \quad 3-1$$

Unter c ist dabei die Konzentration, unter γ ein empirischer Faktor und unter $f(\eta)$ die Stromdichte bei der Referenzkonzentration c_{ref} (zum Beispiel die Konzentration im Reaktandenkanal bei 100 % H₂) zu verstehen.

3.2.1.2 Katalysator-„Vergiftung“

Der Wasserstoff reagiert am Katalysator wie in Abbildung 3-5 dargestellt zu Protonen und Elektronen. Die Umsetzung des Wasserstoffs am Platin entspricht dabei dem klassischen Verlauf einer heterogenkatalytischen Reaktion (Schritt 1) und einer elektrochemischen Reaktion (Schritt 2). Dabei folgt auf die dissoziative chemische Adsorption (kurz: Chemisorption) die Oxidation und Desorption des Wasserstoffes (Vergleich [62], [63], [64], [65]).

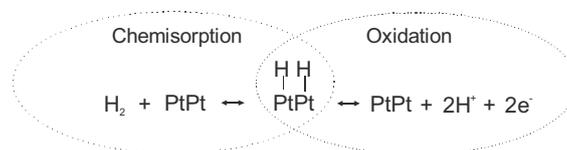


Abbildung 3-5: Wasserstoffumsetzung am Platin

Wird die Anode mit reinem Wasserstoff versorgt, erfolgt der Wasserstoffumsatz in Übereinstimmung mit der schon in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen hohen anodischen Austauschstromdichte sehr schnell. Bei

Verwendung von Reformat wird die Adsorptionsgeschwindigkeit jedoch durch einige Bestandteile des Gasgemisches verringert. So verhalten sich Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und eventuell im Reformat enthaltene Schwefelreste nicht inert, sondern verringern durch Adsorption an der Katalysatoroberfläche die für die Wasserstoffreduktion zur Verfügung stehende Katalysatorfläche. Durch diese sogenannte Katalysatorvergiftung verringert sich die Adsorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffes am Platinkatalysator durch die verringerte Anzahl an freien Katalysatorplätzen (Gleichung 3-2; siehe auch Langmuir Anhang A 2.2) [60 S. 49 ff].

$$r_{\text{H}_2\text{Ad}} = k_{\text{Ad}} \cdot p_{\text{H}_2} \cdot \theta_{\text{frei}} \quad 3-2$$

Dabei ist k_{Ad} der Geschwindigkeitskoeffizient der Adsorption, und p_{H_2} ist der Partialdruck des Wasserstoffes. Als Maß für die Katalysatorbedeckung wird in Gleichung 3-2 der Bedeckungsgrad θ verwendet; er entspricht dem Verhältnis aus freien Katalysatorpartikeln zu durch Adsorbenzien blockierten elektrochemisch aktiven Zentren und kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen (absolut bedeckte bis unbedeckte Oberfläche). Nach Gleichung 3-2 ist die Adsorptionsgeschwindigkeit direkt proportional zur Anzahl der freien aktiven Katalysatorpartikel. Diese verringert sich jedoch durch Adsorption der nicht inerten Reformatgasbestandteile:

$$\theta_{\text{frei}} = 1 - \sum \theta_i = 1 - \theta_{\text{H}_2} - \theta_{\text{CO}} - \theta_{\text{H}_2\text{PO}_4} - \theta_{\text{H}_2\text{O}} - \theta_{\text{H}_2\text{S}} \quad 3-3$$

3.2.1.2.1 Kohlenmonoxid

Bei den Untersuchungen zur Katalysatorvergiftung durch entschwefeltes Brenngas steht das Kohlenmonoxid im Vordergrund, da es zu starken Einschränkungen der Leistung bis hin zum Ausfall der Brennstoffzelle führen kann [66], [68]. Auch im Falle des Kohlenmonoxids findet wie beim Wasserstoff eine Chemisorption am Platinkatalysator statt (Vergleich Abbildung 3-6). Dieser Adsorptionsvorgang verläuft exotherm und ist reversibel. Dabei kann es laut [66] nicht nur zur Adsorption an freien Stellen, sondern auch zur Verdrängung von bereits adsorbierten Wasserstoff durch Kohlenmonoxid kommen. Zur Beschreibung dieser Adsorption existieren zwei Modelle (beispielsweise in [62], [66]); die lineare (assoziative) und die dissoziative Adsorption. Während bei der assoziativen Adsorption nur eine Platinseite durch das Kohlenmonoxid besetzt wird, sind bei der dissoziativen Adsorption durch die Brückenbindung des Kohlenmonoxids zwei elektrochemisch aktive Zentren des Platins involviert. Nach [65] und [67] ist bei Temperaturen unter 500 K mit linearer Adsorption am Platin zu rechnen. Die Stärke der Bindung zwischen Platin und Kohlenmonoxid (Adsorptionsenergie -139 kJ/mol) ist dabei gegenüber der zwischen Platin und Wasserstoff Bindung nach [70] um den Faktor neun höher. Da das Sorptionsgleichgewicht stark auf der Seite der Adsorption liegt, erfolgt die Desorption des Kohlenmonoxids unter anderem durch die Oxidation zu CO_2 (siehe Abbildung 3-6). Dazu ist die Dissoziation von Wasser notwendig, das entweder schon im Eingangsstrom vorhanden ist oder aus der MEA stammt.

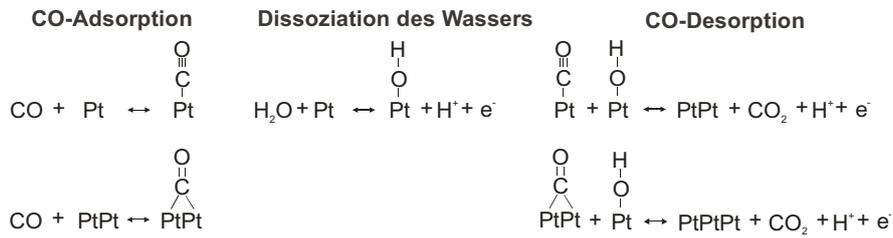


Abbildung 3-6: CO-Sorption

Zur Abschätzung des Leistungsverlustes der Brennstoffzelle durch die Katalysatorvergiftung kann die Stromdichte unter dem Einfluss des Kohlenmonoxids mit der Stromdichte bei Betrieb mit reinem Wasserstoff verglichen werden, da die Stromdichte abhängig vom Wasserstoffumsatz ist, der wiederum durch den Bedeckungsgrad begrenzt wird. Laut [71] und [72] besteht an Platin ein linearer Zusammenhang zwischen der anodischen Stromdichte in einem H_2/CO -Gemisch und der in einer reinen Wasserstoffumgebung bei 25 °C (Vergleich Gleichung 3-4). Die Erkenntnisse von [73] und [75] legen jedoch eine quadratische Beziehung gemäß der Gleichung 3-5 zwischen den Stromdichten in 96 %wt Phosphorsäure und Temperaturen zwischen 25 – 190 °C an Platinkatalysatoren nahe.

$$i_{\text{H}_2+\text{CO}} = i_{\text{H}_2} \cdot (1 - \theta_{\text{CO}}) \quad 3-4$$

$$i_{\text{H}_2+\text{CO}} = i_{\text{H}_2} \cdot (1 - \theta_{\text{CO}})^2 \quad 3-5$$

Die Abbildung 3-7 zeigt den Verlauf der Stromdichte in einem H_2/CO -Gemisch in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad und der Stromdichte in einer reinen Wasserstoffatmosphäre. Dabei ist links der lineare Verlauf nach [71] und auf der rechten Seite der quadratische Zusammenhang nach [73] dargestellt.

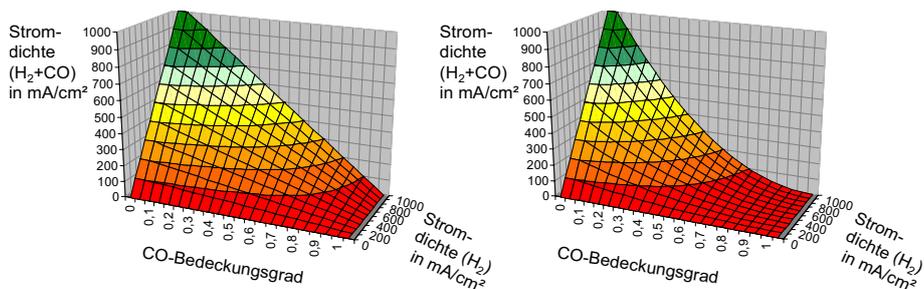


Abbildung 3-7: Abhängigkeit der Stromdichte im Betrieb mit Kohlenmonoxid vom Bedeckungsgrad und der Stromdichte im Betrieb mit Wasserstoff (links: nach Gleichung 3-4 rechts: nach Gleichung 3-5)

Der maximale Kohlenmonoxid-Bedeckungsgrad wird sowohl von [71] als auch von [73] mit Eins beschrieben. Aus der Abbildung 3-7 geht hervor, dass die Stromdichte für das Gasgemisch aus Wasserstoff und Kohlendioxid nach dem Modell von [73] bereits bei einem Bedeckungsgrad von 0,3 nur noch der Hälfte der Stromdichte in reinem Wasserstoff entspricht. Bei dem von [71] beschriebenen linearen Zusammenhang liegt dieser Wert bei 0,5. Da die Versuchsbedingungen in

[73] der in der HT-PEFC herrschenden Atmosphäre am ähnlichsten sind und dieser Zusammenhang auch von [74] in HT-PEFCs beobachtet wurde, wird für die weiteren Abschätzungen in dieser Arbeit die Gleichung 3-5 verwendet.

Eng verknüpft mit der Frage nach der Höhe der Leistungsverluste durch das Kohlenmonoxid ist die Definition einer CO-toleranten Brennstoffzelle. So gilt nach [62] und [65] eine Zelle als CO-tolerant, wenn der Spannungsabfall im Betrieb mit H₂-CO gegenüber dem reinen Wasserstoffbetrieb bei 800 mA/cm² geringer als 10 mV ist. [76 S. 28] vertritt die Auffassung, dass die CO-Toleranz der maximalen CO-Konzentration entspricht, bei der die Kinetik der H₂-Oxidation nicht beeinträchtigt wird. Nach [77] ist unter CO-Toleranz der Leistungsverlust der mit Reformat gegenüber der mit Wasserstoff versorgten Brennstoffzelle bei einer Spannung von 600 mV zu verstehen. Für die vorliegende Arbeit wird die Definition der CO-Toleranz von [77] übernommen.

Um die CO-Toleranz einer Brennstoffzelle zu erhöhen, existieren mehrere Möglichkeiten: das Beimischen von Sauerstoff (O₂-blending) in das Reaktandengas, die Entwicklung CO-toleranter Katalysatoren und die Erhöhung der Betriebstemperatur. Beim O₂-blending werden dem Reaktandengemisch etwa 0,4-2 % Sauerstoff beigemischt, der dann mit dem Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid reagiert [78], [79]. Problematisch an diesem Verfahren ist jedoch die direkte Reaktion von Sauerstoff mit Wasserstoff, da dadurch nicht nur Wasserstoff verbraucht wird sondern es lokal begrenzt zu einer sehr starken Wärmeentwicklung kommt. Der in [80] beschriebene Ansatz, statt reinem Sauerstoff Sauerstoffperoxid beizumischen (H₂O₂-blending), wurde bisher nicht weiterverfolgt. Die Entwicklung CO-toleranter Katalysatoren aus Platin und verschiedenen Legierungselementen wurde in der Vergangenheit sehr intensiv insbesondere im Bereich der PEFC betrieben [81] [82], [83].

Die hohe CO-Toleranz der HT-PEFC beruht jedoch auf der dritten Möglichkeit der Verbesserung der CO-Toleranz: der Erhöhung der Betriebstemperatur. Dabei wird die Tatsache genutzt, dass der CO-Bedeckungsgrad nicht nur vom Kohlenmonoxidpartialdruck, sondern auch von der Temperatur abhängig ist. So nimmt der Bedeckungsgrad mit sinkendem CO-Partialdruck und steigender Temperatur ab [76], [81], [85]. Der Partialdruck des Kohlenmonoxids ist durch die Brenngaszusammensetzung nach der Reformierung vorgegeben, während die Betriebstemperatur der HT-PEFC im Bereich zwischen 140 °C bis 200 °C variiert werden kann. Durch die Erhöhung der Temperatur verschiebt sich das Adsorptionsgleichgewicht zugunsten des Wasserstoffes, da die Adsorptionenthalpie der CO-Adsorption kleiner ist als die der Wasserstoffadsorption (Vergleich Anhang A 2.4), d. h., die Adsorption des Kohlenmonoxids verläuft exothermer [65]. Der Zusammenhang zwischen Kohlenmonoxid- bzw. Wasserstoffbedeckungsgrad und der Betriebstemperatur lässt sich für Brennstoffzellen ([64], [65], [69]) gemäß der Adsorptionsisothermen nach Langmuir (Gleichung 3-6 und 3-7) darstellen.

$$\theta_{\text{H}_2} = \frac{(K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2})^{1/2}}{1 + (K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2})^{1/2} + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}} \quad 3-6$$

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{K_{\text{CO}} p_{\text{CO}}}{1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + (K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2})^{1/2}} \quad 3-7$$

Bei dieser Abschätzung wird von einer konstanten Anzahl an energetisch und chemisch gleichwertigen aktiven katalytischen Zentren ausgegangen. Außerdem wird eine monomolekulare Bedeckung vorausgesetzt [60], [61]. Die Herleitung der Isothermen ist im Anhang in Kapitel A 2.2 ausführlich beschrieben. Die Gleichgewichtskonstante K lässt sich aus der Adsorptionenthalpie Gleichung 3-8 (siehe auch Anhang A 2.3) unter Vernachlässigung des Entropieanteils oder aus der Differenz der Gleichgewichtskonstanten der Adsorption und Desorption nach Gleichung 3-9 abhängig von der Temperatur berechnen. Die Geschwindigkeitskonstanten wiederum können über einen Arrheniusansatz aus den jeweiligen Aktivierungsenergien E_a ermittelt werden. Für die Werte der Adsorptionenthalpie finden sich in der Literatur abhängig von der Art des Katalysators verschiedene Angaben (siehe Anhang Kapitel A 2.4).

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_R G}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_R H}{RT}\right) \quad 3-8$$

$$K = \frac{k_{\text{Ad}}(T)}{k_{\text{Des}}(T)} \quad \text{mit: } k(T) = k_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad 3-9$$

Die Abbildung 3-8 zeigt die Adsorptionsisothermen für die Kohlenmonoxidkonzentrationen von 100 ppm und 1 %. Der Wasserstoffpartialdruck liegt für beide Kurven bei 0,5 bar.

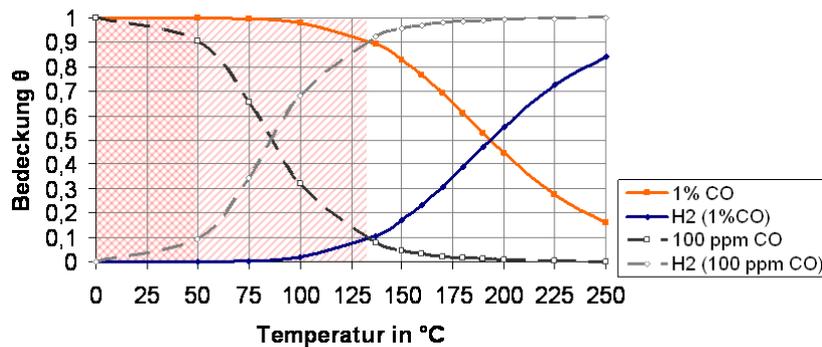


Abbildung 3-8: temperaturabhängiger Bedeckungsgrad für H_2 und CO

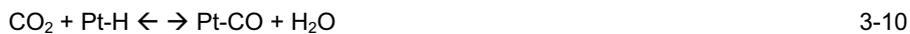
Weiterhin sind die CO -Toleranzgrenzen nach [66] eingezeichnet. So ist laut [66] für den Wasserstoffumsatz auch bei niedrigen Zellspannungen (~ 350 mV) ein Wasserstoffbedeckungsgrad oberhalb von 10 % ausreichend. Für eine Kohlenmonoxidkonzentration von 100 ppm ist diese Grenze bereits bei einer Temperatur von 50 °C erreicht. Im Falle der im Reformat enthaltenen Konzentration

von 1 % CO ist jedoch eine Temperatur über 140 °C notwendig. Bei Temperaturen über 160 °C werden bis zu 2,5 % CO toleriert und über 175 °C ist die HT-PEFC in der Lage, bis zu 3 % CO ohne starke Leistungseinbußen zu verkraften [4], [95], [62], [74].

3.2.1.2.2 Kohlendioxid

Im Gegensatz zum CO hat das ebenfalls im Reformat vorhandene Kohlendioxid, obwohl es in weitaus größeren Mengen enthalten ist, wesentlich geringere Auswirkungen auf die Leistung der Brennstoffzelle [66].

Das Kohlendioxid kann, wie in Gleichung 3-10 beschrieben, in Kohlenmonoxid umgesetzt werden [62], [83].



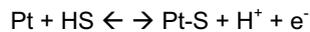
Die in NT-PEFC angewandte Methode, die CO₂-Toleranz des Katalysators durch Legierungselemente, die die starke Bindung zwischen Platin und Kohlendioxid verringern (Nickel, Ruthenium [70], [79], Wolframoxid [84]), zu erhöhen, ist in der HT-PEFC jedoch nicht notwendig. Der Grund dafür ist, dass sich das Gleichgewicht der Reaktion (Gleichung 3-10) mit zunehmendem Wassergehalt und zunehmender Temperatur auf die linke Seite und somit zu Ungunsten der CO-Entstehung verlagert. Zusätzlich dazu verlangsamt sich die Reaktion, da es zu einer „Selbstbehinderung“ durch die Adsorption des Kohlenmonoxids am Katalysator kommt [68]. In Anwesenheit von Kohlenmonoxid im Reaktandengas verstärkt sich dieser Effekt auf die Gas-Water-Shift-Reaktion zusätzlich, da die Umsetzung von CO₂ zu CO durch schon am Katalysator adsorbiertes CO weiter abgeschwächt wird.

Somit verhält sich das Kohlendioxid in der HT-PEFC inert, und die Verringerung der Zelleistung lässt sich ausschließlich auf den Verdünnungseffekt (siehe Abschnitt 3.2.1.1) zurückführen [87], [88].

3.2.1.2.3 Schwefel

Verglichen mit dem Kohlenmonoxid und dem Kohlendioxid befinden sich im Reformat nur sehr geringe Mengen Schwefel bzw. Schwefelwasserstoff (0,7 ppm). Im fehlerfreien Betrieb der Brenngasaufbereitung liegt der Schwefelanteil somit unter der Toleranzgrenze von 10 ppm [30 S. 12], [74]. Allerdings soll an dieser Stelle dennoch auf die Möglichkeit der Katalysatorvergiftung durch Schwefel, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid hingewiesen werden, da die Schwefelvergiftung eine starke und irreversible Verringerung der Katalysatorfläche verursachen kann [68], [74], [91]. Der Mechanismus der Schwefelchemisorption an Platinkatalysatoren wird durch die Gleichungen 3-11 bis 3-14 beschrieben (beispielsweise in [89] und [90]):





3-14

Dabei ist laut [89] und [90] die Bindung zwischen dem elementaren Schwefel und dem Platin am stärksten, während die Bindung von HS und H₂S als „*unstable*“ [89] beschrieben wird. Darüber hinaus nimmt nach den Studien von [90] der Umfang der Katalysatorvergiftung mit steigender Temperatur ab. Diese Ergebnisse decken sich mit der Tatsache, dass für konventionelle PEFC in der Literatur ([27], [1], [92]) wesentlich geringere Grenzwerte (0.1 bis 1 ppm) für Schwefel angegeben werden. Des Weiteren wurde für PEFC durch [91] eine Abschwächung der Verunreinigung mit SO₂ bei Spannungen unter 0,65 V festgestellt, da unterhalb dieses Potentials eine Reduzierung des SO₂ an den Pt-Partikeln möglich wird. Da dieses Verhalten nicht als temperaturabhängig beschrieben wird, kann für die HT-PEFC von einem ähnlichen Zusammenhang ausgegangen werden. In [74] wird das Verhalten einer mit durch Schwefel und Kohlenmonoxid verunreinigtem Wasserstoff betriebenen HT-PEFC untersucht. Dabei ergibt sich der Zusammenhang zwischen Stromdichte und Katalysatorbedeckungsgrad auch für Schwefel in Form der Gleichung 3-5. Da die Schwefelvergiftung irreversibel verläuft d. h. der Schwefel sich in der Brennstoffzelle anreichert, ist selbst bei einer über einen längeren Zeitraum andauernder Zufuhr kleiner Schwefelmengen mit starker Leistungseinbrüchen bis zum Ausfall der Zelle zu rechnen.

Für die Auslegung eines HT-PEFC-Stacks ergeben sich aus den Kenntnissen zur Verwendung des Reformats (Verdünnungseffekt, Katalysatorverunreinigung) vor allem Konsequenzen für das Flowfelddesign und das Wärmemanagement. So sind aufgrund des durch den Reformateinsatz verschlechterten Diffusionsverhaltens kurze Diffusionswege für den Wasserstoff von Vorteil. Da sowohl die Kohlenmonoxid- als auch die Schwefeladsorption stark von der Temperatur abhängen, muss das Wärmemanagement mit möglichst kleinen Temperaturgradienten realisiert werden.

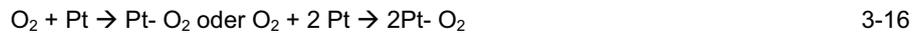
3.2.2 Reformatunabhängige Katalysatorvergiftungen

Die Zelleistung einer HT-PEFC wird nicht nur durch die Bestandteile des Reformats beeinflusst, sondern auch durch den Einsatz von Phosphorsäure im Elektrolyten, der nicht nur die Protonenleitfähigkeit und die Stofftransportvorgänge (Abschnitt 4.1.2), sondern auch die Reaktionskinetik in beiden Reaktandenräumen beeinflusst. Diese Beeinflussung durch den Elektrolyten kann nach [107] aus der Veränderung verschiedener Faktoren resultieren; wie des Aktivitätskoeffizienten der Reaktanden und Zwischenprodukte der Reaktion, der Katalysatorbedeckung, der Aktivierungsenergien, sowie der Löslichkeit und Diffusion der Reaktanden. An dieser Stelle sollen kurz die Auswirkungen der Phosphorsäure in Bezug auf den Katalysator betrachtet werden, während die Änderungen der Stofftransporteigenschaften in Abschnitt 4.1.2 im Zusammenhang mit der MEA betrachtet werden. Einige grundlegende physikalische und chemische Eigenschaften der Phosphorsäure, auf die im Laufe der Arbeit zurückgegriffen wird, sind im Anhang A 2.5 aufgeführt.

Da beide Reaktionsräume betroffen sind, soll an dieser Stelle, bevor der Einfluss der Phosphorsäure untersucht wird, kurz die an der Kathode stattfindende Sauerstoffreduktion erläutert werden. Die Sauerstoffreduktion lässt sich generell durch die Gleichung 3-15 beschreiben [11], [14], [15], [16], [107], [108], [109].



Der Reaktionsmechanismus der Sauerstoffreduktion ist noch nicht abschließend geklärt. Bei allen beschriebenen Mechanismen muss jedoch zunächst der Sauerstoff am Platin adsorbieren (Vergleich Gleichung 3-16). Dabei wird, je nachdem ob für den Ablauf der Reaktion zwei Koordinationsplätze des Platins benötigt werden oder nur ein Koordinationsplatz notwendig ist, in der Literatur zwischen zwei möglichen Mechanismen unterschieden.



Im nächsten Schritt reagiert der adsorbierte Sauerstoff mit einem Proton und einem Elektron:



Der weitere Fortgang der Reaktion wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Die Gleichung 3-18 zeigt den Verlauf, wie er in [108] und [11] angenommen wird.



Im Gegensatz dazu gehen [107], [16] vom sogenannten Wasserstoffperoxid-Weg (siehe Gleichung 3-21 und 3-22) aus.



Nach [107], [16] ist die Adsorption am Platin der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt der Sauerstoffreduktion. Die Ergebnisse von [11], die im Gegensatz zu [107] nicht nur in phosphorsaurer Umgebung, sondern auch in Anwesenheit von PBI und bei Betriebstemperaturen der HT-PEFC ermittelt wurden, weisen jedoch darauf hin, dass in HT-PEFC der Protonentransport nach Gleichung 3-17 der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt ist. Diese Meinung wird auch von [108] und [109] vertreten.

Die Verwendung von Luft statt des Sauerstoffes wirkt sich nur in Form des schon in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Verdünnungseffekts aus, der durch die Senkung des Sauerstoffpartialdruckes und die Verringerung des Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffes in Luft bedingt ist [111]. Laut [18] und [16] ist der Mechanismus der Sauerstoffreduktion unabhängig von der Verschlechterung des Stofftransportes, solange nicht der massentransportlimitierte Arbeitsbereich der Brennstoffzelle (siehe Abschnitt 2.2.5) erreicht ist.

Die kinetischen Abläufe der HT-PEFC sind im Verlauf des gesamten Betriebs stark abhängig von der Konzentration der Phosphorsäure. Dieser Einfluss wird auf

die Adsorption der Phosphorsäure an sich und ihre Derivate (H_2PO_4^- , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7^-$) am Platin zurückgeführt [115], [116]. Dabei wird in den Publikationen vor allem auf die Phosphationen verwiesen (siehe exemplarisch [110], [67]). Die Phosphationen entstehen beispielsweise durch die Selbstionisation der Phosphorsäure nach Gleichung 3-21 [110].



Obwohl die Blockade des Katalysators durch die Phosphorsäure bzw. die Phosphationen des Elektrolyten in der Literatur bekannt ist, existieren wenig konkrete Untersuchungen zu diesem Thema. Die vorhandenen Studien beschäftigen sich vor allem im Zusammenhang mit der Sauerstoffreduktion mit der Phosphorsäure bzw. Phosphationenadsorption [107], [110], [112], [113], [114], [115]. Die Simulationen von [116] zeigen jedoch genauso wie die experimentellen Ergebnisse von [67], dass auch die Anode betroffen ist. Ein Hinweis darauf ergibt sich ebenfalls aus der Beobachtung von [73], dass in phosphorsaurer Umgebung bei Temperaturen von 160 °C ein maximaler Wasserstoffbedeckungsgrad von 0,8 erreicht werden kann.

Obwohl die der Blockade zugrunde liegenden Effekte noch nicht vollständig aufgeklärt sind, ist die Abhängigkeit von der Spannung, der Temperatur und der Phosphorsäurekonzentration unbestritten. Konkrete Ergebnisse wie die von [117] (Abbildung 3-9) werden jedoch kontrovers diskutiert [118].

In Abbildung 3-9 ist der Bedeckungsgrad in Abhängigkeit von der Elektrodenüberspannung η für eine Temperatur von 25 °C in einer 0,02 molaren Phosphorsäurelösung nach der Interpolation von [116] (Gleichung 3-22) dargestellt.

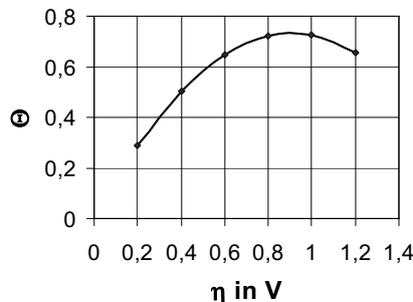


Abbildung 3-9: Adsorption der Phosphorsäure in Abhängigkeit von der Elektrodenüberspannung nach [117] T=25 °C und 0,02M Phosphorsäure

$$\theta_{\text{H}_3\text{PO}_4} = -0,893 \cdot \eta^2 + 1,714 \cdot \eta \quad 3-22$$

Die Untersuchungen von [117] haben darüber hinaus eine Abnahme der Blockierung des Katalysators bei Zunahme der Temperatur ergeben, während sich für steigende Säurekonzentrationen eine Erhöhung des H_3PO_4 -Bedeckungsgrades zeigt. Aus den Simulationen von [116], [121] geht hervor, dass die Blockade durch Phosphorsäure bzw. Phosphatanionen sich mit steigender Temperatur und Stromdichten stärker auf die Zellspannung auswirkt. Dieser Effekt ist darauf

zurückzuführen, dass bei höheren Stromdichten und Temperaturen die Reaktionsgeschwindigkeit zunimmt und somit der Bedarf an freier Katalysatoroberfläche steigt. [110] beschreibt eine Abnahme der Adsorption von Phosphationen am Platin durch die Anwesenheit von PBI gegenüber der Adsorption in reiner Phosphorsäure.

Neben den besprochenen Bestandteilen des Reformats und der Adsorption von Phosphorsäure bzw. Phosphatanionen können auch andere durch Umwelteinflüsse oder durch die zum Stackbau verwendeten Materialien emittierte Substanzen zu Leistungseinbußen führen. Dabei schlagen sich Einflüsse aus der Umgebung, wie beispielsweise Luftverschmutzungen vor allem auf die Kathodenkinetik nieder [93], [94], während Verunreinigungen aus den Brennstoffzellenmaterialien sich auf die Anode und die Kathode gleichermaßen auswirken [68]. Die Auswirkungen solcher Verunreinigungen müssen im Einzelfall gesondert untersucht werden. In Bezug auf die Abgabe von Verunreinigungen durch Stackbauteile werden die in dieser Arbeit verwendeten Materialien in den jeweiligen Abschnitten des Kapitels 4 überprüft.

4 Komponenten- und Stackkonzepte

In diesem Kapitel werden Stackkonzepte zum Aufbau von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse entwickelt. Dazu werden zunächst sowohl die Prozesskonzepte als auch die Materialvarianten getrennt nach den einzelnen Stackkomponenten diskutiert. Dabei wird auch der Zusammenhang zwischen dem Prozesskonzept, dem Material und der Fertigungstechnik beleuchtet. Nach der Betrachtung der MEA (Abschnitt 4.1), der Bipolarplatteneinheit und Manifolds (Abschnitt 4.2), der Dichtungen (Abschnitt 4.3) und der Endplatten (Abschnitt 4.4) folgt die Erläuterung verschiedener Stackkonzepte im Abschnitt 4.5.2. Dem schließt sich in Abschnitt 4.5.3 die Bewertung dieser Konzepte an, die in der Auswahl der geeignetsten Stackkonzepte für den Leistungsbereich von 5 kW mündet, die im Verlauf dieser Arbeit detailliert ausgearbeitet und getestet werden sollen.

4.1 Membran-Elektroden-Einheit

Die Membran-Elektroden-Einheit wird oft als das Herzstück der Brennstoffzelle bezeichnet, da sie die für die Leistung und Auslegung des Stacks maßgebende Komponente ist. Im Rahmen dieser Arbeit werden für die Stackentwicklung sowohl kommerziell erhältliche als auch im IEF-3 hergestellte MEAs miteinander verglichen (siehe Abschnitt 6.1), deren Entwicklung jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht detailliert beleuchtet wird. Nach einem kurzen Überblick über den Aufbau und die Materialien der MEA liegt der Schwerpunkt dieses Abschnittes daher auf den durch die MEA an die übrigen Stackkomponenten gestellten Anforderungen sowie der Bestimmung der Betriebsbedingungen, die das Ausschöpfen des vollen Leistungspotenzials der MEA über die gesamte Stacklebensdauer positiv unterstützen. Die ermittelten Betriebsbedingungen dienen als Grundlage für die Auslegung der Stackkomponenten.

4.1.1 MEA-Aufbau und Materialien

Die MEA muss die Umsetzung der Reaktanden in elektrische Energie, Wärme und Reaktionsprodukte zuverlässig sicherstellen. Um diese komplexe Aufgabe zu erfüllen, ist die MEA mehrlagig aufgebaut; die Membran ist beidseitig mit dem Katalysator beschichtet, der seinerseits an die Diffusionsschicht grenzt (siehe Abbildung 2-1, Seite 5). Die Membran trennt die Reaktandenräume sowohl elektrisch als auch in Bezug auf unerwünschten Stoffaustausch voneinander und ermöglicht den Protonentransport von der Anode zur Kathode. Die elektrochemische Reaktion findet in der Katalysatorschicht statt, in die die Reaktanden durch die Diffusionsschicht gelangen. Auch der Transport der Reaktionsprodukte aus der Katalysatorschicht bis zur Verteilerstruktur der Bipolarplatte muss durch die Diffusionsschicht gewährleistet werden.

Zur Herstellung der MEA wird der Katalysator zunächst auf die Membran (catalyst coated membrane, CCM) oder die Diffusionsschicht (gas diffusion electrode, GDE) aufgetragen; anschließend erfolgt das Heißverpressen der Schichten. Das Zusammenspiel der drei MEA-Schichten wird stark durch die jeweiligen Materialien beeinflusst [125].

Die Anforderungen, die durch HT-PEFC-MEA erfüllt werden müssen, werden in der Fachliteratur in Form von Zielvorgaben diskutiert. So fordert das US-Department of Energie (DoE) eine Lebensdauer von 5000 h für eine HT-PEFC MEA [124]. Neben der Temperaturbeständigkeit von 200 °C über die gesamte Lebensdauer wird auch die chemische Stabilität gegen alle Substanzen, mit der die MEA im Brennstoffzellenbetrieb sowie während der An- und Abfahrvorgänge in Berührung kommt, als notwendig angesehen. Dabei müssen einerseits die Reaktionsedukte wie Reformat und Luft, die Produkte wie Wasserdampf, die Zwischenprodukte der Reaktion und die Spülgase wie Stickstoff beachtet werden, andererseits spielt auch der Einfluss der in den einzelnen MEA-Komponenten verwendeten Stoffe aufeinander eine wichtige Rolle. Die Verluste durch Gaspermeabilität der Membran (siehe Abschnitt 2.2.3) sind laut [124] auf ein Stromdichteäquivalent unter 2 mA/cm² zu begrenzen. Darüber hinaus muss eine HT-PEFC-MEA ohne Befeuchtung ionisch leitfähig sein; die Zielvorgabe des DoE für die Protonenleitfähigkeit liegt bei 0,1 S/cm (bei 120°C). Die Ansprüche an die mechanische Stabilität beeinflussen neben dem Brennstoffzellenbetrieb auch die Fertigung und Handhabung der MEA. So sollten die MEA-Komponenten und die MEA den mechanischen Belastungen während der Herstellung und der Montage gewachsen sein. Während des Betriebs der MEA sollten keine starken Verformungen oder Defekte wie Risse oder Pinholes auftreten.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass es sich bei einigen Angaben um Zielvorgaben handelt, die von derzeit verfügbaren MEAs zum Teil noch nicht erfüllt werden. In der vorliegenden Arbeit erfolgt die Auswahl der MEAs daher nicht nur durch den Abgleich mit den gestellten Zielvorgaben, sondern auch durch den Vergleich verschiedener MEAs auf Basis des aktuellen Stands der Technik.

4.1.1.1 Elektrolyt- und Membranmaterialien

Wie bereits erläutert hat die Membran die Aufgabe, die Reaktandenräume voneinander zu trennen und den Protonentransport zu gewährleisten. Zusätzlich dazu stabilisiert die Membran die Elektroden und gleicht einen Großteil der mechanischen Belastungen aus [34]. Um diese Aufgabe zu erfüllen wurde eine Vielzahl an Materialien entwickelt.

Die Membranmaterialien lassen sich laut [64], [33], [126], [127] in drei Kategorien von Ionomeren unterteilen: fluorierte, teil-fluorierte sowie nicht-fluorierte Membranen. Die Abbildung 4-1 folgt dieser Unterteilung und detailliert sie durch Untergruppen und Beispiele sowie durch Angaben zur Temperaturbeständigkeit.

Unter die erste Gruppe der fluorierten Membranmaterialien fallen die bisher am häufigsten untersuchten und eingesetzten perfluorierten Sulfonsäure-Membranen (PFSA) [64] (beispielsweise Nafion[®]-Membranen). Trotz ihrer marktbeherrschenden Stellung [134 S. 454] weisen PFSA-Membranen einige Nachteile wie fehlende Formstabilität bei Kontakt mit Wasser und damit einhergehend Schwierigkeiten bei der MEA-Herstellung bis hin zur Verringerung der mechanischen Stabilität auf. Die Verwendung der Membranen ist außerdem aufgrund der beschleunigten Degradation oberhalb von 110 °C [64] sowie der

notwendigen Befeuchtung zur Realisierung der Protonenleitfähigkeit (siehe Abschnitt 3.1) auf einen Temperaturbereich unterhalb von 120°C beschränkt [5], [43 S. 75]. Um die Verwendung von PFSA-Membranen auch bei höheren Temperaturen zu realisieren, wird die Möglichkeit von perfluorierten Verbundmembranen zur Verbesserung der mechanischen sowie der thermischen Stabilität diskutiert [5], [33], [64], [65], [129]. Die Modifizierungen reichen dabei von den sogenannten Makrokompositen, in die beispielsweise poröse PTFE-Folien eingesetzt sind, bis zu den Nanokompositmembranen, denen unter anderem Titandioxid (TiO₂) oder Zirconiumdioxid (ZrO₂) [64], [129] zugesetzt werden. Zwar weisen diese Verbundmaterialien teilweise eine höhere mechanische Stabilität bzw. verbesserte Protonenleitfähigkeit als die klassischen PFSA-Membranen auf [134 S. 455], die thermische Stabilität liegt jedoch mit 150 °C unterhalb der geforderten 200 °C [64]. Damit sind sowohl die klassischen PFSA-Membranen als auch die perfluorierten Verbundmaterialien derzeit nicht für den Einsatz in der HT-PEFC geeignet [5], [64].

Bauteil	Werkstoffe	Varianten	Beispiele	Temperaturbeständigkeit	
Polymer Elektrolyt Membran	fluorierte Membran	ohne Stützgewebe	Nafion® Flemion® Aciplex® Dow®membrane	<120°C	
		Komposite	Macrokomposit (Stützgewebe) Standard GSM A GSM B	Nanokomposit Nafion®/Metalloxid	<150°C
	teil-fluorierte Membran	Komposite	Monomer: fluorierte Trifluorostyrol Membran sulfoniertes Comonomer: Trifluorostyrol oder Ethylenbasierte α,β,β-Trifluorostyrol Monomere	<120°C	
	nicht fluorierte Membran	sulfonisiert	PSU PBI PSU UDEL PEEK PEI	<180°C	
	organisch-anorganische Komposite	dotierte Komposite	organisch PEEK PTFE	anorganisch ZrP (SiO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂) PWA ZrP	<50-200°C ohne Nachweis der Langzeitstabilität
			Polymer PI PEEK PPS PEI	Donator: Säure H ₃ PO ₄ H ₂ SO ₄ Lauge KOH NaOH	<300°C unter Betriebsbedingungen <200°C

Abbildung 4-1: Membranmaterialien für den Einsatz in Brennstoffzellen

Auch mit Materialien aus der Gruppe der teilfluorierten Membranen wird versucht den thermischen bzw. mechanischen Herausforderungen der HT-PEFC zu begegnen [64], [33], [126]. Es handelt sich bei diesen Membranen laut [64] vor allem um Kombinationen aus PFSA und anderen Polymeren, wie PEEK (Polyetheretherketon), SPEEK (sulfoniertes Polyetheretherketon), SPSF (sulfoniertes Polysulfon) oder PBI. Alternativ dazu werden auch teilfluorisierte Membranmaterialien auf Basis anderer Monomere, also ohne PFSA, diskutiert. Dazu zählt Tetrafluoroethylen-Hexafluorpropylen (FEP) und α,β,β-Trifluorostyrol [64], [5] genauso wie sulfonierte Polyarylene (PSA) [135] oder PVDF-PSSA [125]. Die Membranen auf Basis des Styrols bestehen aus einem sulfoniertem α,β,β-Trifluorostyrene in Verbindung mit verschiedenen funktionalisierten α,β,β-Trifluorostyrol-Comonomeren. Sie sind durch die Firma Ballard patentiert [136],

[137] und unter der Bezeichnung BAM3G (Ballard Advanced Materials 3th Generation) bekannt. Der Nachweis der thermischen Stabilität der perfluorierten Membranen erfolgte bisher nur bis zu Temperaturen von 120 °C [64], [138], wodurch auch diese Membranen momentan nicht für den HT-PEFC-Betrieb geeignet sind.

Bei der Entwicklung der Membranmaterialien der dritten in Abbildung 4-1 aufgeführten Gruppe wird auf die Fluorierung verzichtet. Zu diesen nicht-fluorierten Membranen zählen sulfonierte Polymere, organisch-anorganische Verbundstoffe sowie säuredotierte Polysulfone [139 S. 506]. Um die Temperaturbeständigkeit der Membranen zu gewährleisten, wird häufig auf temperaturstabile Polymere aus polyaromatischen oder polyheterozyklischen Monomeren wie PSU (Polysulfone), PEK (Polyetherketone) oder PBI (Polybenzimidazole) zurückgegriffen. Die Protonenleitfähigkeit dieser Materialien muss durch Modifikationen wie der Sulfonierung hergestellt werden. Laut [33] ist der Gebrauch der sulfonierten Membranen bei hohen Temperaturen (zum Beispiel bei sPEEK 180°C) durch den Verlust an SO₃ beschränkt. Zusätzlich dazu besteht nach [140] bei sulfonierten Materialien wie sPEEK, sPU (Udel®) im Brennstoffzellenbetrieb die Gefahr des Verlustes an mechanischer Stabilität. Im Falle der organisch-anorganischen Verbundmaterialien werden sowohl Polymere ohne als auch mit funktionellen Gruppen mit anorganischen protonenleitenden Komponenten verbunden [5], [141]. Dabei können durch die Zugabe von Oxiden wie Siliziumdioxid zusätzlich zur positiven Beeinflussung der Protonenleitfähigkeit [5] auch die mechanischen Eigenschaften verbessert werden [142]. Bisher erzielen jedoch nur wenige Materialien die gewünschte Leitfähigkeit [142] bzw. bewegen sich im vorgegebenen Temperaturbereich [143]. Nach [5] und [64] wurde die Einsatzmöglichkeit der organisch-anorganischen Verbundstoffe bisher nur in wenigen Fällen bis zu Temperaturen von 200 °C belegt, und auch der Nachweis über die Langzeitstabilität (5000 h) steht noch aus.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung protonenleitfähiger, temperaturbeständiger Membranen besteht in der Kombination aus temperaturbeständigen Polymeren mit protonenleitenden Medien, die einen hohen Siedepunkt besitzen und somit den Protonentransport auch bei hohen Temperaturen unterstützen und damit eine wasserlose Protonenmigration [122], also eine Protonenleitung auch ohne Befeuchtung ermöglichen (Details siehe Abschnitt 4.1.2). Als Polymere kommen beispielsweise PEI, PPS, PEEK, PI, PBI in Frage [33]. Laut [5] und [144] eignen sich insbesondere Phosphorsäure (H₃PO₄) und Schwefelsäure (H₂SO₄) als protonenleitende Medien; es werden jedoch auch polymerdotierte Laugen wie KOH oder NaOH näher untersucht [145]. Je nach gewähltem Polymer und Säure unterscheiden sich die Eigenschaften wie Temperaturstabilität und Leitfähigkeit.

Besonders intensiv wurde das von Wainright Mitte der 90er Jahre vorgeschlagene [47] PBI untersucht, da es sich besonders gut als Polymer für Säure- bzw. Baseverbund-Membranen eignet [146]. Die Abbildung 4-2 zeigt die

aromatischen Monomereinheiten für zwei Polymere aus der Gruppe der Polybenzimidazole: das PBI bzw. AB-PBI.

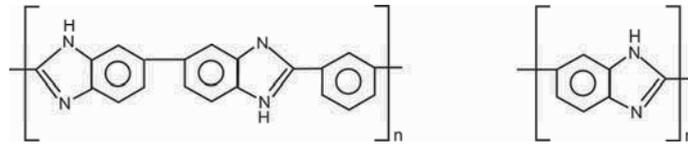


Abbildung 4-2: Wiederholeinheit des PBI (links) und des AB-PBI (rechts)

Im Folgenden wird die Bezeichnung PBI für den häufigsten Vertreter der Polybenzimidazole das Poly(2,2'-(m-phenylen)-5,5'-bibenzimidazol) verwendet. Das PBI verfügt über eine Glasübergangstemperatur zwischen 420 °C bis 450 °C [147], [148], [144], [122] und ist in einer Stickstoff- bzw. Luftatmosphäre bei Temperaturen von 600 °C [147] bzw. 500 °C [149] thermisch stabil. Des Weiteren zeichnet sich PBI durch eine sehr gute mechanische und chemische Stabilität [142], [129], [150] aus. Darüber hinaus besitzt PBI eine geringe Gaspermeabilität [47], [151]. Allerdings ist undotiertes PBI sowohl ionisch als auch elektrisch nicht leitend [31] ($10 \cdot 10^{-12}$ S/cm (bei 25°C) [147], $1,3 \cdot 10^{-15}$ S/cm [152]). Die notwendige Protonenleitfähigkeit wird erst durch das Dotieren mit Säuren bzw. Laugen erreicht. Der Säuredotierung wird in der Literatur der weitaus größere Stellenwert eingeräumt [153]; so fehlt im Falle der basisch dotierten PBI-Membranen trotz guter Ergebnisse für die Protonenleitfähigkeit bisher der Nachweis über die Langzeit- und Temperaturbeständigkeit [145]. Im Bereich der säuredotierten Membranen hingegen liegen schon weiter reichende Ergebnisse vor. So bewerten [153] anhand eines Literaturvergleiches eine große Anzahl an Säure-PBI-Kombinationen und stellen fest, dass sich bei der Verwendung von Schwefel- bzw. Phosphorsäure die höchsten Protonenleitfähigkeiten realisieren lassen. Die im Polymer enthaltene Menge an Säuremolekülen pro PBI-Monomer (Vergleich Abbildung 4-2) lässt sich während der Dotierung einstellen und wird als Dotierungsgrad X bezeichnet. [147], [148] und [154] haben sowohl schwefel- als auch phosphorsäuredotierte PBI-Membranen im Brennstoffzellenbetrieb untersucht und verglichen, wobei jeweils Vorteile im Betriebsverhalten der phosphorsäuredotierten Membran ermittelt wurden. Auch [154] [155], [127] und [33] sehen in der Kombination aus Phosphorsäure und PBI das für HT-PEFC derzeit interessanteste Membranmaterial, wobei nicht zuletzt die höhere thermische Stabilität den Ausschlag gibt. Die Herstellung von phosphorsäuredotierten PBI-Membranen im Syntheseverfahren kann nach verschiedenen Methoden erfolgen [42]. Dabei besteht die grundsätzliche Unterscheidung darin, ob die Phosphorsäuredotierung Teil der Polykondensation ist, also insitu erfolgt, oder ob eine nachträgliche Dotierung durch Tränken der PBI-Folie in Phosphorsäure oder über die GDL bzw. den Katalysators erfolgt. Da unabhängig von der Art des gewählten Verfahrens phosphorsäuredotiertes PBI zur Verfügung steht, wird für die detaillierte Beschreibung des Syntheseweges auf [42], [74], [152], [156] und [245] verwiesen.

Der Vergleich der momentan verfügbaren Membranmaterialien zeigt, dass sich phosphorsäuredotiertes PBI hervorragend für den Einsatz in HT-PEFC eignet.

Phosphorisierte PBI-Membranen verfügen nicht nur über eine thermische Stabilität bis 200 °C und adäquate mechanische Eigenschaften, sondern auch über die notwendige chemische Beständigkeit über 5000 h [19], [122] und ein hohes Entwicklungspotenzial [33 S.155]. Darüber hinaus entfällt ein aufwendiges Wassermanagement, da die Protonenleitung im Gegensatz zu PSFA-Membranen nicht auf die Befeuchtung der Membran angewiesen ist [47]. Neben der guten Protonenleitfähigkeit gehört auch geringe Gaspermeabilität (beispielsweise [20] bei 180°C H_2 : $380 \cdot 10^{-17} \text{ mol cm}/(\text{cm}^2 \text{ s Pa})$; O_2 : $90 \cdot 10^{-17} \text{ mol cm}/(\text{cm}^2 \text{ s Pa})$) zu den Vorteilen der H_3PO_4 -PBI-Membranen [158], [159]. Nicht zuletzt sprechen auch Kostenvorteile für den Einsatz von phosphorsäuregedopten PBI-Membranen in HT-PEFCs [157].

4.1.1.2 Katalysator

Wie in allen Brennstoffzellen kommen auch in der HT-PEFC sowohl anodenseitig als auch kathodenseitig Katalysatoren zum Einsatz. Dadurch wird die Aktivierungsenergie der jeweiligen Reaktion verringert, wodurch sich die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht.

In der HT-PEFC werden Feststoffkatalysatoren verwendet. Grundsätzlich kann dabei zwischen ungeträgerten und geträgerten Katalysatoren unterschieden werden (siehe Abbildung 4-3). Unter ungeträgerten Katalysatoren sind Vollkatalysatoren zu verstehen. Im Falle der geträgerten Katalysatoren wird das Katalysatormaterial auf ein Trägermaterial aufgebracht. Aufgrund des höheren Katalysatornutzungsgrades wird für die Brennstoffzellen der Einsatz von geträgerten Katalysatoren favorisiert [163].

Bauteil	Varianten	Werkstoffe	Beispiele	Stützschicht
Katalysator	ungeträgerte Katalysatoren	Metall	Pt Pt-Ru-W Pt-Ru-Al	
	geträgerte Katalysatoren	Katalysator Metall	Träger Kohle	Diffusionsschicht Membran
			Monokatalysator Pt/C Binärkatalysator Pt-Ru/C Pt-Mo/C Au-Pd/C Fe-N/C Tertiärkatalysator Pt-Ru-Mo/C Pt-Ru-W/C Pt-Ru-Cr/C Pt-Re-(MgH ₂)	

Abbildung 4-3: Katalysatormaterialien

Als Trägermaterial hat sich Kohlenstoff in Form von Ruß etabliert. So erfüllt Kohlenstoff alle an das Trägermaterial gestellten Anforderungen wie hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit, chemische Beständigkeit (insbesondere keine Abgabe von Fremdstoffen wie Ionen), mechanische Festigkeit sowie Formstabilität [190]. Darüber hinaus lassen sich die Katalysatorpartikel feindispers auf den Ruß auftragen und gut in die Elektroden einarbeiten [190]. Laut [161] bietet der Einsatz sogenannter Kohlenstoff-Nanotubes darüber hinaus weiteres Potenzial zur Verringerung der Katalysator- und Kohlenstoffmenge. Auch über die

Verwendung von graphitisierten Kohlenstoffen zur Stabilisierung gegen die Kohlenstoffkorrosion wird diskutiert (Vergleich Abschnitt 4.1.3). Aufgrund der beschriebenen Vorteile des Rußes in Verbindung mit den geringen Kosten bei hoher Reinheit sehen [190] momentan keine alternativen Materialien für den Einsatz als Trägermaterial in Brennstoffzellen.

Für die Wahl des Katalysatormaterials spielen neben dem Potenzial zur Verringerung der Aktivierungsenergie der Sauerstoffreduktion [164] und der Wasserstoffoxidation [163] auch die Betriebsbedingungen und die Zusammensetzung der Reaktandengase eine entscheidende Rolle. So muss das Katalysatormaterial gegenüber den in der HT-PEFC herrschenden Bedingungen thermisch und chemisch beständig sein. Darüber hinaus sollte der Katalysator weder mit Zwischenprodukten der Reaktion noch mit anderen Bestandteilen der Brennstoffzelle in unerwünschte Interaktionen treten oder Fremdstoffe an die Brennstoffzelle abgeben. Darunter ist in der HT-PEFC insbesondere eine geringe Affinität zur Adsorption von Phosphorsäure bzw. Phosphationen oder im Reaktandengas vorliegender Verunreinigungen zu verstehen (siehe Abschnitt 3.2.1), die die Nutzung des Katalysators für die eigentliche Reaktion deutlich erschweren. Nach heutigem Stand der Technik erfüllt Platin die aufgeführten Anforderungen am besten [64], [163].

Während Platin in der HT-PEFC im Brennstoffzellenbetrieb auch mit Reformat durch die Temperaturen über 140 °C eine ausreichende CO-Toleranz aufweist, ist aus der PEFC-Forschung die niedrige CO-Toleranz des Platins bei geringeren Temperaturen bekannt [125]. In den PEFCs werden daher oft Platin-Legierungskatalysatoren für die Anode verwendet (siehe Abbildung 4-3) [125], [83]. Dabei eignen sich laut [125] und [83] Pt-Ru/C und Pt-Mo/C am besten für die Verbesserung der CO-Toleranz. Der Einsatz solcher Katalysatoren kann auch für die HT-PEFC in Erwägung gezogen werden, um die CO-Toleranz der HT-PEFC auch bei niedrigeren Temperaturen zu gewährleisten und damit sowohl den Betriebstemperaturbereich zu erweitern als auch die Anfahrzeit des Brennstoffzellensystems zu verringern.

Um die Kosten für den Katalysator zu verringern, wird versucht, den Katalysatorbelegungsgrad zu reduzieren oder preiswertere Katalysatoren wie Nicht-Edelmetalle einzusetzen [165]. [163] hat den Einsatz von Fe-N/C und Co-N/C im Vergleich zu Pt/C untersucht und sowohl in Bezug auf die katalytische Aktivität als auch auf die Stabilität Defizite festgestellt.

Je nachdem, ob die Membran oder die Diffusionsschicht als Stützsicht für den geträgerten Katalysator dient, wird wie bereits erläutert zwischen der CCM oder der GDE unterschieden. Zusätzlich zum Katalysator wird auch PBI oder Phosphorsäure in die Katalysatorschicht eingebracht, um die Kontaktierung zur Membran bzw. die ionische Leitfähigkeit zu verbessern [160], [162] und das Dreiphasengebiet zu vergrößern. Die Ergebnisse von [166] zeigen, dass die PBI-Menge zwischen 5 %_{Gew} und 40 %_{Gew} liegen sollte, da ein PBI-Anteil von 5 %_{Gew} nicht ausreicht, um den nötigen ionischen Kontakt herzustellen, während ein Anteil

von 40 %_{Gew} die elektrische Leitfähigkeit stark behindert. Während das Ionomer vor dem Betrieb eingebracht werden muss, kann die Phosphorsäure auch im Nachhinein während der Aktivierung der MEA aus der Membran in die Katalysatorschicht diffundieren [167].

4.1.1.3 Diffusionsschicht

Die Diffusionsschicht ist von der Katalysatorschicht durch eine sogenannte mikroporöse Schicht (Microporous layer; MPL) getrennt, um den Säureaustrag aus den Elektroden in die Diffusionsschicht zu minimieren. Die Diffusionsschicht hat die Aufgabe, für eine gleichmäßige Reaktandenverteilung aus den Kanälen der Bipolarplatte an den Katalysator zu sorgen und die Abfuhr der Reaktionsprodukte zu gewährleisten [168]. Dabei müssen von der Diffusionsschicht Anforderungen wie chemische, mechanische, thermische Beständigkeit, Gaspermeabilität und hohe elektrische Leitfähigkeit erfüllt werden. In Abbildung 4-4 sind einige als Diffusionsschicht in Frage kommende Materialien aufgeführt. Die Verwendung von Kohlenstoff ist sehr weit verbreitet, während der Einsatz von Metallschäumen zur Homogenisierung der Reaktandenverteilung nur von [169] im Zusammenhang mit Bipolarplatten beschrieben wird. Der Kohlenstoff kann in verschiedenen Varianten als Papier, Gewebe oder Verbundstoff eingesetzt werden [170]. Allerdings sind nur Kohlenstoffgewebe und Papier kommerziell zugänglich.

Bauteil	Werkstoffe	Varianten	Beispiele	Anbieter
Diffusions- schicht	Kohlenstoff	Kohlenstoffpapier		EC (EletroChem)
		Kohlenstoffgewebe		E-TEK
		Kohlenstoff- komposite	Resorcin- Formaldehyd- Aerogel + Carbonfasern	nicht kommerziell erhältlich
	Metall	Metallschaum	Stahl (SS316) Ni-Cr (max. 8% Fe)	nicht kommerziell erhältlich

Abbildung 4-4: Diffusionsschichtmaterialien

Bei der Präparation der Elektroden besteht die Möglichkeit verschiedene Substanzen wie PBI oder PTFE hinzuzufügen, um beispielsweise den Stofftransport zu verbessern. Nach [160] können bei der Herstellung auch Porenbildner verwendet werden, um die Porosität der Diffusionsschicht und der Elektrode gezielt einzustellen. Durch die größere Porosität lassen sich die Konzentrationsüberspannungen bei großen Stromdichten verringern [160].

Eine gezielte Beeinflussung der Porenbildung macht es auch möglich, die Entstehung von flüssigem Wasser in den Poren der Diffusionsschicht zu verhindern. Auch wenn das Wasser bei Temperaturen über 140 °C generell dampfförmig vorliegt, kondensiert es durch die Senkung des Sättigungsdampfdruckes in den Poren aus, sobald der Porendurchmesser einen kritischen Wert unterschreitet. Die Verringerung des Sättigungsdampfdruckes lässt sich durch die Gibbs-Thompson-Gleichung beschreiben [59 S. 864]:

$$\frac{p_D}{p_D^*} = \exp\left(-\frac{2\sigma}{r} \cdot \frac{v'}{RT} \cdot \cos\phi\right) \quad 4-1$$

Die Gleichung 4-1 beschreibt das Verhältnis vom Sättigungsdampfdruck p_D in einer Pore zum Sättigungsdampfdruck über einer Flüssigkeit abhängig von der Grenzflächenspannung σ , dem molaren Volumen v' und dem Benetzungswinkel ϕ (benetzt $\phi < 90^\circ$, unbenetzt $\phi > 90^\circ$). Der Krümmungsradius r des Wassers entspricht im Falle von kreisrunden Poren dem Porenradius. Der in einer runden Pore herrschende Druck p_c kann nach Gleichung 4-2 berechnet werden [171].

$$p_c = \frac{2\sigma \cos\phi}{r} \quad 4-2$$

Die Grenze für die Kondensation ergibt sich somit aus dem Vergleich des Sättigungsdampfdruckes (Gleichung 4-1) in Poren mit dem Porendruck (Gleichung 4-2); überschreitet der Porendruck den Sättigungsdampfdruck setzt die Kondensation ein. Durch Gleichsetzen des Porendrucks mit dem Sättigungsdampfdruck kann der kritische Porendurchmesser ermittelt werden, bei dessen Unterschreitung Kondensation stattfindet. Die Abbildung 4-5 zeigt den Verlauf des kritischen Porendurchmessers in Abhängigkeit von der Temperatur für verschiedene in der Literatur angegebene Benetzungswinkel.

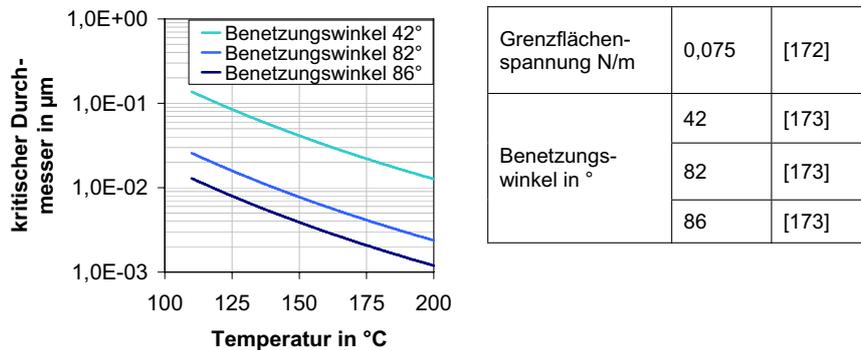


Abbildung 4-5: kritischer Porendurchmesser

Um zu bestimmen welcher Anteil der Poren von der Gefahr der Kondensation betroffen ist, wurde die Porengrößenverteilung einer Elektrode mithilfe der Standardporosimetrie untersucht. Die ermittelte Porengrößenverteilung ist in Abbildung 4-6 dargestellt. Dabei ist ausgehend vom ungünstigsten Fall eines Benetzungswinkels von 42° für 160°C der durch Kondensation gefährdete Bereich rot und das sichere Gebiet grün unterlegt. Von der Kondensation sind weniger als 20 % der Poren betroffen. Da ein großer Anteil der kleineren Poren beispielsweise durch PTFE hydrophobisiert ($\sim 50\%$ [171]) ist, verringert sich der Anteil an gefährdeten Poren weiter. Damit stehen auf jeden Fall genug Poren der Diffusionsschicht für den Stofftransport zur Verfügung.

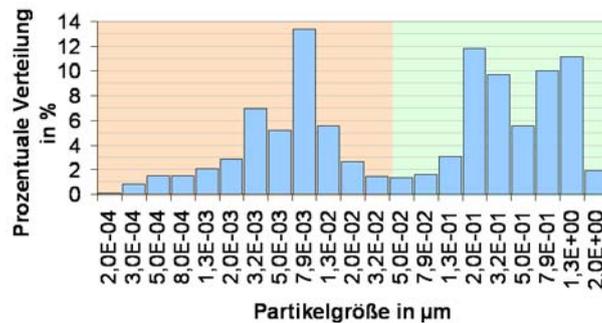


Abbildung 4-6: Porengrößenverteilung einer Elektrode (rot-Unterschreitung des kritischen Porendurchmessers bei Φ 42 °)

Somit kann nicht nur eine definierte Einstellung der Porengröße, sondern auch die gezielte Beeinflussung der Hydrophobizität des Kohlenstoffes zur Vermeidung von flüssigem Wasser und somit des Massentransportes in der Diffusionsschicht betragen.

4.1.2 Einfluss des phosphorsauren Elektrolyten

Die Phosphorsäure beeinflusst zum einen den Stofftransport und zum anderen die Protonenleitfähigkeit in der Brennstoffzelle. Die Auswirkungen auf den Katalysator sind bereits in Abschnitt 3.2.2 besprochen worden. Zusätzlich zu der durch Fremdgasanteile verringerten Diffusion des Wasserstoffes bzw. des Sauerstoffes in Gasgemischen, verschlechtert sich der Stofftransport insbesondere in der Gas-Diffusionsschicht aber auch in der MPL durch die aus der Membran und der Katalysatorschicht austretende Phosphorsäure. Die Protonenleitfähigkeit der Membran ist ebenfalls stark vom Dotierungsgrad der MEA abhängig, profitiert jedoch im Gegensatz zum Stofftransport von einem hohen Phosphorsäureanteil, bis die Leitfähigkeit der Säure erreicht ist [35].

4.1.2.1 Protonenleitung

Die Protonenleitung in der HT-PEFC beruht grundsätzlich auf zwei Mechanismen; dem Grotthuss- und dem sogenannten Vehikelmehanismus. Die Abbildung 4-7 zeigt einige Beispiele für den Protonentransport in phosphorsäuredotierten PBI-Membranen.

Die Protonenleitung per Grotthussmechanismus beruht auf der Weitergabe der Ladung von Molekül zu Molekül durch Umlagerung von Bindungen. Die Ladung kann dabei unterschiedliche Wege einschlagen; sie kann vom protonierten Stickstoffatom des Imidazolrings über die Phosphorsäure bzw. Phosphorsäureanionen an ein anderes protoniertes Stickstoffatom gereicht werden oder von einem Phosphorsäuremolekül an das nächste abgegeben werden. In diesen Transport können aber auch Wassermoleküle eingebunden werden [42]. Im Falle des Vehikelmehanismus wird das Proton über ein Trägermolekül durch die Membran transportiert. Als Träger kommen laut [175] neben H_3O^+ -Ionen (Abbildung 4-7 (4)) auch NH_4^+ und H_4PO_3^+ -Ionen in Frage.

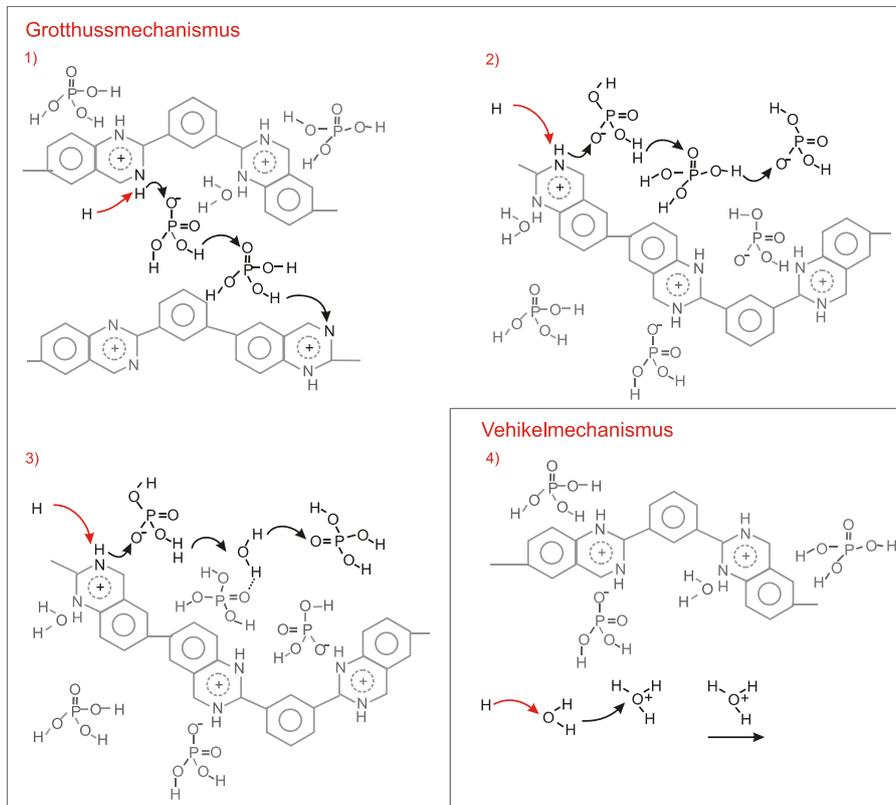


Abbildung 4-7: Leitungsmechanismen in phosphorsäuredotiertem PBI

Der Mechanismus der Protonenleitung ist bisher nicht vollständig aufgeklärt, in der Literatur herrscht jedoch Konsens darüber, dass der Dotierungsgrad, die relative Feuchte des Reaktandengases sowie die Temperatur einen Einfluss auf die Protonenleitfähigkeit haben [42], [175], [176], während die Druckabhängigkeit bei Temperaturen oberhalb von 140 °C zu vernachlässigen ist [147]. Die Leitfähigkeit der Membran steigt mit zunehmendem Dotierungsgrad an, da mit der steigenden Menge an Dihydrogenphosphat (H_2PO_4^-) auch die Möglichkeiten der Protonenleitung erweitert werden (Vergleich Abbildung 4-7 (1), (2)). Ohne zusätzliche Befeuchtung findet die Protonenleitung per Vehikelmehanismus fast gar nicht statt [151], da laut [148] die H_2PO_4^- -Ionen zu groß sind, um durch die PBI-Struktur zu wandern und der Wassergehalt der Phosphorsäure bei Temperaturen über 100 °C durch die Selbstdehydratisierung stark abnimmt [42]. Im Falle des Einsatzes von befeuchteten Reaktandengasen erhöht der Vehikelmehanismus laut Li [175] die Leitfähigkeit (Vergleich Tabelle 3-1; feuchtes Reformat ~ 21,4 % H_2O).

In der Abbildung 4-8 ist die Protonenleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad der PBI-Membran für verschiedene Temperaturen und relative Feuchten dargestellt. Dabei zeigt das linke Diagramm eine Zusammenstellung der Leitfähigkeiten ohne Befeuchtung aus der Literatur, während im rechten Teil der Abbildung die Graphen auf Grundlage der Werte von Ma [42] (siehe Anhang A 3.1)

berechnet wurden. Der Vergleich der verschiedenen Literaturwerte belegt überwiegend einen Anstieg der Leitwerte mit steigendem Dotierungsgrad (Ausnahme: Werte von Ma bei 180 °C [42]). Die Leitfähigkeiten von Lobato [177], Li [5] und Ma [42] nehmen bei höheren Temperaturen und gleichbleibendem Dotierungsgrad niedrigere Werte an; dieses Verhalten wird mit der zunehmenden Dehydratisierung der Phosphorsäure begründet. Dieser Effekt tritt im Falle der Befeuchtung der Reaktandengase nicht auf, da der Wasserverlust durch die Dehydratisierung ausgeglichen wird. Das Diagramm auf der rechten Seite der Abbildung 4-8 zeigt, dass sich sowohl die Steigerung der Befeuchtung als auch die Erhöhung der Temperatur positiv auf die Leitfähigkeit auswirken. Dabei zeigt der Vergleich zwischen den Werten, dass die Zunahme der Protonenleitfähigkeit durch die Temperatursteigerung von 140 °C auf 180 °C bei einer Feuchte von 5 % der Leitfähigkeitssteigerung bei der Erhöhung der Feuchte von 5 % auf 30 % bei 140 °C entspricht.

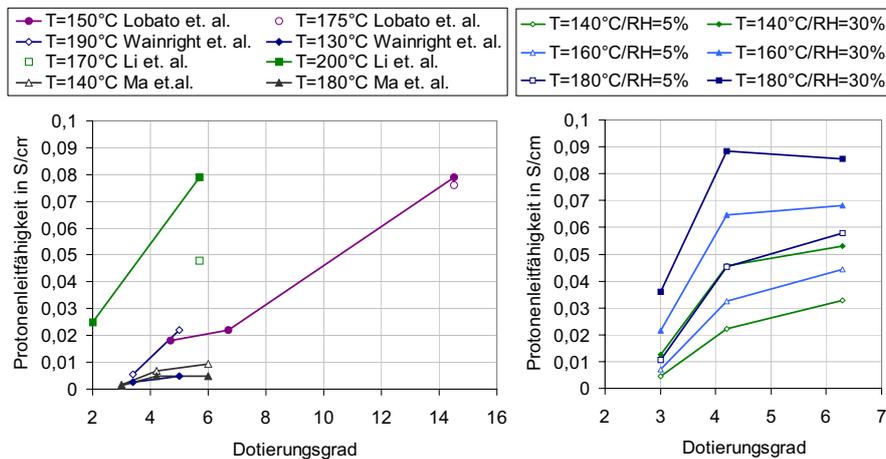


Abbildung 4-8: Protonenleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad unter Variation der Temperatur und der relativen Feuchte (links: Vergleich Literaturwerte ohne Befeuchtung; rechts: Berechnung nach Gleichung 8-10 nach [42])

4.1.2.2 Stofftransport

Der hohe Dotierungsgrad (typischerweise 5 - 10 [19]) wirkt sich negativ auf den Stofftransport aus. Diese schlechten Transporteigenschaften in Phosphorsäure sind dabei auf eine Hemmung der Beweglichkeit der Sauerstoff- bzw. Wasserstoffmoleküle zurückzuführen [13]. Die verminderte Löslichkeit und Diffusion der Reaktanden schlägt sich in einer Verringerung des Stoffumsatzes nieder [11].

Sowohl die Diffusion als auch die Löslichkeit der Reaktanden ist von der Phosphorsäurekonzentration und der Temperatur abhängig [11], [122]. Für beide Reaktanden ist laut [123] eine Verschlechterung der Löslichkeit mit zunehmendem Phosphorsäuregehalt festzustellen. Allerdings wird diese Beobachtung durch [130] eingeschränkt, der die Löslichkeit ab 96 Gewichtsprozent als unabhängig von der Phosphorsäurekonzentration betrachtet. Laut [13] nimmt die Löslichkeit des Sauerstoffes in Phosphorsäure (konstante Konzentration) mit der Temperatur bis

370 K zu und kann danach in erster Näherung als temperaturunabhängig betrachtet werden.

Der Diffusionskoeffizient des Sauerstoffes nimmt nach den Untersuchungen von [130], [132] und [13] bei Säurekonzentrationen zwischen 85 % und 98 % mit zunehmender Phosphorsäurekonzentration ab und mit ansteigender Temperatur zu. Die Temperaturabhängigkeit kann dabei laut [130] und [117] durch einen Arrheniusansatz beschrieben werden, während [132] im Sinne der Stokes-Einsteingleichung einen linearen Zusammenhang annimmt. Nach [131] stimmt die Tendenz der Wasserstofflöslichkeit und -diffusion in Phosphorsäure mit der der Sauerstofflöslichkeit bzw. -diffusion überein. Die Löslichkeit des Wasserstoffes ist um den Faktor vier größer als die des Sauerstoffes, und der Diffusionskoeffizient des Wasserstoffes entspricht dem doppelten Wert des Sauerstoffdiffusionskoeffizienten. Damit wirkt sich die Hemmung der Transporteigenschaften deutlich stärker auf die Kathode aus. In der Tabelle 4-1 sind einige Literaturwerte für die Diffusionskoeffizienten und Löslichkeiten für Sauerstoff zusammengefasst.

Tabelle 4-1: Löslichkeit und Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs bei atmosphärischem Druck in Phosphorsäure (ohne PBI)

Phosphorsäurekonzentration mol/l	Phosphorsäure % (Gewicht)	Temperatur °C	Löslichkeit mol/l	Diffusionskoeffizient cm ² /s	Quelle
	98	180	3,6 E-4	9,1 E-6	[117]
14,8	85,6	23	1,5 E-4	1,97E-6	[132]
11,3	72		2,5 E-4	3,18 E-6	
8,81	60,5		3,6 E-4	4,21 E-6	
	98	25	4,9E-5	1,18 E-6	[13]
		150	1,07E-4	2,9 E-5	
		180	1,8 E-4	5,1 E-5	
	85	60		2 E-6	[130]
		83		4,3E-6	
	85	20	3,3 E-4	1,27 E-6	[107]
14,62	83	21	3,27 E-6	5,54 E-6	[133]

Die Diffusion bzw. die Löslichkeit der Reaktanden wird auch durch das Membranmaterial an sich beeinflusst. So beschreibt [11] eine im Vergleich zur reinen Phosphorsäure verbesserte Sauerstofflöslichkeit durch die Verwendung von Polymeren wie PBI. Die Konzentration der gelösten Sauerstoffmenge c lässt sich nach der Interpolation von [132] in Gleichung 4-3 berechnen.

$$c_{\text{O}_2} = 1,38 \cdot 10^{-3} e^{(-0,152 \cdot w_{\text{H}_3\text{PO}_4})} \quad 4-3$$

Nach Gleichung 4-3 ergibt sich bei der Erhöhung des Dotierungsgrades von 3,7 auf 11,7 eine Verringerung der Löslichkeit von etwa 40 % und des Diffusionskoeffizienten von 47 %. Die Massentransportlimitation durch die Löslichkeit und die Diffusion übt jedoch erst bei höheren Stromdichten einen signifikanten Einfluss auf die Leistung des HT-PEFC-Stacks aus [17].

Da zur Sicherstellung der Protonenleitfähigkeit, insbesondere im unbefeuchteten Zustand, nicht auf die hohen Dotierungsgrade der MEA verzichtet werden kann, muss bei der Auslegung eines HT-PEFC-Stacks dem Stofftransport verstärkte Aufmerksamkeit geschenkt werden. Dies bezieht sich sowohl auf die Wahl des Betriebsbereiches als auch auf die Auslegung der Geometrien insbesondere der Reaktandenflowfields.

4.1.3 Alterung

Die HT-PEFC unterliegt neben den Vergiftungseffekten (Abschnitt 3.2) mit zunehmender Betriebszeit einer Verringerung der Leistung. Diese wird als Alterung oder Degradation bezeichnet und durch ein Zusammenspiel verschiedener Effekte verursacht, die im Folgenden kurz erläutert werden sollen. Obwohl die Alterung alle Komponenten eines Stacks betrifft, steht im Allgemeinen die MEA im Fokus der Untersuchungen, da sie den limitierenden Faktor der Lebensdauer und Leistungsfähigkeit darstellt. Die Alterung der MEA ist also schon bei der Auslegung eines Systems zu beachten, damit der Stack auch am Ende der Betriebszeit in der Lage ist, das System mit der gewünschten Leistung zu versorgen. Die Wahl der Betriebsparameter hat einen entscheidenden Einfluss auf die Alterung, sodass sich aus den Kenntnissen der Degradationsmechanismen ein Betriebspunkt mit geringer Alterung für den HT-PEFC-Stack ableiten lässt.

Nach den Untersuchungen von [178] lässt sich die Alterung der MEA vor allem auf die Erhöhung der Massentransportüberspannung (siehe Abschnitt 2.2.5), die Zunahme des Ohm'schen Widerstandes und die Verschlechterung der Kinetik der Sauerstoffreduktion zurückführen. In Abbildung 4-9 ist die prozentuale Verteilung dieser drei Gründe für den Leistungsverlust der MEA bei einer Stromdichte von $0,2 \text{ A/cm}^2$ dargestellt. So wird die MEA-Alterung laut [178] mit einem Anteil von 55 % durch die Erhöhung der Massentransportüberspannung verursacht, aber auch die Verschlechterung der Sauerstoffreduktion (30 %) und die Zunahme des Ohm'schen Widerstandes (15 %) tragen zu den Leistungseinbußen bei.

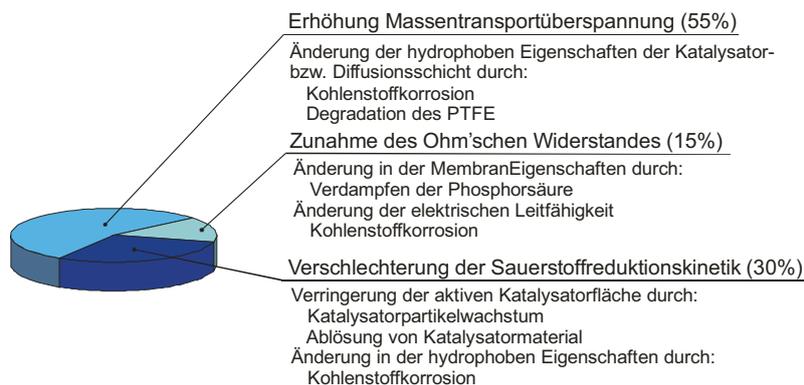


Abbildung 4-9: Anteil an der MEA-Alterung nach [178] bei $0,2 \text{ A/cm}^2$

Ursächlich für diese drei Gründe der Alterung ist ein Zusammenspiel verschiedener Effekte. So lässt sich die Alterung der MEA in phosphorsauren Brennstoffzellen laut [174] vor allem auf Veränderungen des Kohlenstoffmaterials (Kohlenstoffkorrosion) und das Sintern der Katalysatorpartikel zurückführen. Daneben unterliegen auch das Membranmaterial und das in die Elektroden eingebrachte PTFE der Degradation [178]. Darüber hinaus führt der Verlust von Phosphorsäure aufgrund der Verringerung der Protonenleitfähigkeit zur Verschlechterung der Leistungsfähigkeit der MEA [178] (Vergleich Abschnitt 4.1.2). Den von Schmidt [178] identifizierten Gründen des Leistungsverlustes der MEA sind in Abbildung 4-9 die jeweiligen Ursachen wie der Verlust der Phosphorsäure, die Kohlenstoffkorrosion und die Katalysatoralterung zugeordnet. Eine detaillierte Diskussion dieser Alterungsmechanismen findet sich in Anhang A 3.2, deren Ergebnisse im Hinblick auf die Betriebsbedingungen an dieser Stelle zusammengefasst sind.

Da die Materialauswahl und die Herstellung der Materialien schon im Vorfeld geklärt sind, sind im Betrieb der Brennstoffzelle die Temperatur, die Spannung und der Säuregehalt für die Alterung der Elektroden ausschlaggebend. Dabei ist durch die CO-Toleranz bzw. die Materialbeständigkeit die Betriebstemperatur auf den Bereich zwischen 140 und 200 °C beschränkt (siehe Abschnitt 3.2.1.2 und Abschnitte 4.1.1). Aus dem Vergleich verschiedener Leistungsdaten hat sich ein Betrieb bei Temperaturen von 160 -180 °C als sinnvoll erwiesen [64]. Auch der anfängliche Säuregehalt der MEA von >95 % [178] ist durch ihren Dotierungsgrad vorgegeben.

Für die maximale Spannung, die an den Elektroden herrschen darf, um eine verstärkte Alterung zu vermeiden, existieren in der Literatur Angaben von 0,55 V bis 0,8 V [188], [182]. Zum Anstieg der Spannung über diese Werte kann neben der Wahl ungünstiger Betriebspunkte auch der sogenannte „reverse current decay mechanism“ führen. Hierbei steigt das Kathodenpotenzial, bedingt durch an der Anode gleichzeitig vorhandenen Sauerstoff und Wasserstoff, auf bis zu 1,44 V [189] an. Die Gründe für die Anwesenheit von Sauerstoff auf der Anode können in internen oder externen Leckagen der Brennstoffzelle [189] liegen, die durch das Spülen der Anode mit Luft beispielsweise bei Start/Stoppyklen [190] oder durch Brennstoffverarmung auf der Anode [191], [193] verursacht werden. Im Falle des Wasserstoffmangels zeigt sich laut [191] ebenfalls der „reverse current decay mechanism“: Auf der Anode steigt das Potenzial auf Werte bis zu 1,44 V, wodurch die Dissoziation von Wasser in Sauerstoff und Wasserstoffprotonen und Elektronen auf der Kathode möglich wird, während gleichzeitig ein erhöhter Sauerstofftransport durch die Membran von der Kathode zur Anode stattfindet [191]. Auch der Betrieb der HT-PEFC bei Leerlaufspannung kann den Kohlenstoff innerhalb weniger Stunden komplett korrodieren [182]. Um die Kohlenstoffkorrosion während der Start/Stoppyklen zu vermeiden, kann der Stack mit inerten Gasen gespült werden [189], wodurch sich auch der Zeitraum, in dem Leerlaufspannung herrscht, verringern lässt. [190] schlägt zur Vermeidung hoher Spannung während der An- bzw. Abfahrprozedur das Anlegen einer Spannung von 0,05 V vor. Der

Brennstoffverarmung im Betrieb wirkt eine gleichmäßige Verteilung der Reaktanden im Stack sowie über der aktiven Fläche entgegen [190], die sich durch das Manifold- bzw. Flowfelddesign positiv beeinflussen lässt.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die MEA als Herzstück der HT-PEFC für die Wahl der Betriebsparameter und das Design der Stackkomponenten ausschlaggebend ist. So kann die vorzeitige Alterung der MEA und die damit verbundene Leistungsabnahme durch die Wahl des Betriebsbereiches und die homogene Verteilung der Reaktanden positiv beeinflusst werden. Zur Festlegung des Auslegungspunktes (T, E, i), der den in dieser Arbeit untersuchten Stackkonzepten und dazu durchgeführten Berechnungen zugrunde liegt, wird neben der Alterung auch die Katalysatortoleranz gegenüber Verunreinigungen beachtet. So stellt die Temperatur von 160 °C einen guten Kompromiss zwischen der erhöhten CO-Toleranz des Katalysators und der stärkeren Alterung der MEA dar. Bei dieser Temperatur beträgt der Verlust an Phosphorsäure etwa 2,2 µg/m²s [30]. Die Spannung wird vor allem durch die von [182] und [188] bestimmte Grenzen von 0,55 V bzw. 0,8 V Alterung limitiert. Der für die SO₂-Toleranz günstige Bereich liegt mit 0,65 V [91] zwischen den beiden Grenzwerten. Der HT-PEFC-Stack sollte aus Sicht des Wirkungsgrades bei möglichst hohen Spannungen (>0,6 V) betrieben werden. Für die Stackauslegung wird jedoch der „worst case“, also eine Spannung von 0,5 V zugrunde gelegt. Damit ergibt sich für die genutzten Standard-MEAs eine Stromdichte von 0,5 A/cm² für die Auslegung mit Reformat aus Diesel oder Kerosin [30 S. 15]. An diesem Auslegungspunkt wird nicht die maximale Zelleistung realisiert, sodass das HT-PEFC-Stacksystem auch flexibel auf höhere Leistungsanfragen reagieren kann. Auch durch die Wahl günstiger Betriebspunkte lässt sich die Alterung nicht ganz vermeiden; die Ergebnisse von [30] deuten auf eine Degradation von 6 µV/h im Dauerbetrieb und 20-25 µV/h unter zyklischen Lastwechseln hin.

4.2 Bipolarplatteneinheit

Neben den Vorteilen der HT-PEFC wie beispielsweise der guten CO-Verträglichkeit, der nutzbaren Abwärme und des einfachen Wassermanagements, werden durch die hohen Betriebstemperaturen und die phosphorsaure Umgebung auch neue Anforderungen an die Bipolarplatten gestellt [64]. Aufgabe dieser Komponenten ist es, die Reaktanden homogen über der aktiven Fläche zu verteilen, die Reaktionsprodukte aus der Zelle zu transportieren, die Elektronen weiterzuleiten und die Zelle zu temperieren (also die Zellen in den Start/Stopphasen aufzuheizen bzw. abzukühlen) und die während des Brennstoffzellenbetriebs entstehende Reaktionswärme abzuführen. Auch die Trennung der Zellen voneinander und die mechanische Stabilisierung des Stacks werden durch die BPP gewährleistet [199]. Die Reaktanden- und Kühlmedienverteilung auf die einzelnen Zellen eines Brennstoffzellenstacks erfolgt mithilfe von Verteilern und Sammlern, den sogenannten Manifolds.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die Betriebsbedingungen und die spezifischen Materialanforderungen geklärt (Abschnitt 4.2.1). Im Anschluss

daran werden die möglichen Prozesskonzepte zur Realisierung der Reaktandenverteilung (Abschnitt 4.2.2.1) und des Wärmemanagements (Abschnitt 4.2.2.2) erläutert. Danach wird in Abschnitt 4.2.2.3 die Gestaltung der Manifolds diskutiert. Dem schließt sich eine Übersicht über Bipolarplattenmaterialien an (Abschnitt 4.2.3).

4.2.1 Betriebsbedingungen und Anforderungen

Die Betriebsbedingungen ergeben sich zum einen aus der Art der Kopplung des Stacks mit dem Reformer und zum anderen aus den in den vorhergehenden Abschnitten diskutierten Einschränkungen durch die verwendete MEA. So ist das Diesel- oder Kerosinreformat in seiner Zusammensetzung durch die Reformierung vorgegeben. Als Oxidationsmittel wird Luft verwendet. Aus Gründen der Systemeffizienz ist auch der Druckabfall des Reaktandenflowfields auf 20 mbar begrenzt. Die Nutzung von Reformat aus Mitteldestillaten ohne CO-Feinreinigung legt die Temperaturuntergrenze auf 140 °C fest, da, wie in Abschnitt 3.2.1 geschildert, erst ab dieser Temperatur die geforderte CO-Toleranz von 1 % zuverlässig sichergestellt werden kann. Um die gewünschte Leistung zu erreichen, werden allerdings Temperaturen oberhalb von 160 °C bevorzugt (siehe Abschnitt 6.1.2 und 6.2.2). Die obere Temperaturschranke ist durch die Temperaturbeständigkeit beispielsweise der MEA-Materialien und Effekte wie die Alterung vorgegeben und liegt derzeit bei 200 °C.

Zur Auslegung der Bipolarplatte wird nicht der angestrebte Betriebspunkt von 600 mV genutzt, sondern vom „worst case“ von 500 mV ausgegangen. Aus der elektrochemischen Charakterisierung der MEA ergibt sich der Auslegungspunkt für die Temperatur von 0,5 V bei einer Stromdichte von 0,5 A/cm² (siehe Abschnitt 6.1.2 oder [30]). Daraus resultiert eine elektrische bzw. thermische Leistungsdichte von 0,25 W/cm² bzw. 0,38 W/cm². Der Wirkungsgrad der Zelle liegt damit bei etwa 40 %. Bei der Auslegung ist jedoch zu beachten, dass im dynamischen Betrieb des Brennstoffzellensystems auch deutlich von diesem Betriebspunkt abgewichen werden kann. Dies gilt insbesondere für die abgegebene Leistung und damit auch für die abzuführende Reaktionswärme. Wird die anfallende Reaktionswärme mithilfe eines Wärmeträgermediums abgeführt, ist der Druckabfall der Zelle bei einem maximalen Temperaturgradienten von 10 K auf 200 mbar zu begrenzen [200]. Die Temperaturen der einzelnen Zellen eines Stacks sollten nicht um mehr als 5 K voneinander abweichen. Die homogene Reaktandenverteilung ist im Stackbetrieb durch eine geringe Differenz (< 10 mV im Betriebspunkt) zwischen den Einzelzellspannungen zu erkennen; dies gilt allerdings nur bei der Verwendung identischer Bauteile. Die Tabelle 4-2 fasst die zwölf festgelegten Betriebsbedingungen zusammen und stellt dabei Vorgaben (V), Zielwerte (Z) und fakultative Forderungen (F) heraus. Die Prioritäten (0 bis ++) geben die Gewichtung der einzelnen Kriterien für die Auslegung an.

Tabelle 4-2: Betriebsbedingungen (Vorgaben (V), Zielwerte (Z), fakultative Forderungen (F))

Nr.	Anforderung	Wert, Definition	Art	Priorität	Bemerkung
1	Brenngas	Reformat	V	++	Tabelle 3-1
2	Oxidationsmittel	Luft (Umgebung)	V	++	
3	Betriebs-Temperaturbereich	160-200 °C	V	++	Abschnitt 4.1 und 3.2.1.2
4	Elektrolyt	H ₃ PO ₄ -dotiertes PBI	V	+	Abschnitt 4.1
5	Stromdichte	0,5 A/cm ² @ 0,5V	F	0	„worst case“
6	Elektrische Leistungsdichte	0,25 W/cm ²	F	0	
7	Wirkungsgrad	40%	F	0	folgt aus Nr. 5
8	Thermische Leistungsdichte	0,38 W/cm ²	F	0	folgt aus Nr. 5
9	Druckverlust (Reaktanden)	< 20 mbar	V	+	
10	Druckverlust (Kühlmedium)	< 200 mbar	V	+	[200]
11	Temperaturgradient Ein-Aus	<10 °C	F	0	
12	Temperaturgradient zwischen den Zellen	<5 °C	F	0	
13	Homogene Reaktanden Verteilung	ΔV @Betriebspunkt < 10%	Z	+	

Aus der Festlegung der Betriebsbedingungen ergeben sich Materialanforderungen wie die Temperaturbeständigkeit bis 200 °C und die chemische Beständigkeit gegen die Bestandteile des Reformats (H₂, N₂, CO₂, CO, Wasserdampf), Luft, die Zwischenprodukte der Reaktionen (siehe Kapitel 3), Phosphorsäure (in den Elektroden) und, falls verwendet, gegen das entsprechende Wärmeträgermedium.

Um die MEA nicht durch Fremdatome zu schädigen, sollen in einer PEFC laut [198] über die Lebensdauer von 5000 h nicht mehr als $8 \cdot 10^{-7}$ mol/cm² an Ionen abgegeben werden. Da für die HT-PEFC momentan kein verlässlicher Wert existiert dient die Angabe für die PEFC an dieser Stelle als Orientierung. Zu den Aufgaben der Bipolarplatte zählt auch die Separierung der Reaktanden; daher sollte die Gaspermeabilität nicht über 10^{-4} cm²/(s cm²) liegen [199]. Auch gegenüber dem Kühlmedium darf keine Durchlässigkeit bestehen. Darüber hinaus sollte die Bipolarplatte über einen geringen elektrischen Widerstand von 0,01 Ωcm und eine Wärmeleitfähigkeit von mindestens 10 W/mK verfügen [201 S.312].

Die Größe der aktiven Fläche wird durch zwei Faktoren begrenzt: die Kompatibilität zum derzeitigen System, und die Anzahl der für die geplante Leistung von 5000 W notwendigen Zellen, die mit abnehmender aktiver Fläche steigt. Mit maximal 100 Zellen ergibt sich bei einer Stackleistung von 5 kW eine aktive Fläche pro Zelle von 200 cm². Aus Gründen der Systemkompatibilität sollten die Abmaße der Stirnfläche des Stacks 300 mm x 250 mm nicht überschreiten; damit stehen nach Abzug der Dichtfläche und des Platzbedarfes für eine thermische Isolierung noch etwa 330 cm² für die aktive Fläche zur Verfügung. Aus diesen maximalen Abmaßen ergibt sich auch das maximale Längen- zu Breitenverhältnis von 4:3 für 330 cm² und 2:1 für 200 cm². Mit zunehmender aktiver Fläche sinken die Zellzahl

und der Montageaufwand, allerdings steigen die prozessualen Anforderungen an die Reaktandenverteilung (Abschnitt 4.2.2.1) und das Wärmemanagement (Abschnitt 4.2.2.2).

Die geforderte Druckfestigkeit der Bipolarplatte liegt bei 4,2 N/cm² [203]. Um den gravimetrischen und volumetrischen Anforderungen an den Stack gerecht zu werden, sollte das Material eine geringere Dichte als 5 g/cm³ aufweisen [125]. Um die Kostenziele von maximal < 0,0045 US\$/cm² inklusive Material und Fertigung zu erreichen, sollten die Bipolarplatten für die Fertigung in hoher Geschwindigkeit und großen Stückzahlen geeignet sein. Dazu muss das Material auch leicht verfügbar und - wenn möglich - wiederverwertbar sein [125]. Die Tabelle 4-3 fasst die Anforderungen an die Bipolarplatte zusammen und priorisiert sie analog zum Vorgehen in Tabelle 4-2 (Details Anhang A 3.4). Die aufgeführten spezifischen Materialanforderungen werden in Abschnitt 4.2.3 diskutiert.

Tabelle 4-3: Anforderungsliste BPP-Einheit (Vorgaben (V), Zielwerte (Z), fakultative Forderungen (F))

Nr.	Anforderung	Wert, Definition	Art	Priorität	Bemerkung
1	Chemische Beständigkeit	Reformat, Luft, H ₃ PO ₄ , Wasserdampf, Wärmeträgermedium	V	++	
2	Lebensdauer	= Stack-Lebensdauer (> 5000 h – 10000 h)	V	++	
3	Abgabe an Fremdionen	< 8*10 ⁻⁷ mol/cm ²	Z	+	[198]
4	Gaspermeabilität	< 10 ⁻⁴ cm ² /(s cm ²)	V	++	[199]
5	Kühlmediendichtheit	Technisch dicht	V	+	
6	Wärmeleitfähigkeit	10 W/mK	V	+	[203]
7	Elektrischer Widerstand	0,01 Ωcm	Z	+	[201 S.312]
8	Geometrie (aktive Fläche)	200 – 330cm ²	F	-	
9	Druckfestigkeit	>4,2 N/m ²	Z	+	[203]
10	Dichte (Gewicht / Volumen)	< 5 g/cm ³	Z	+	[125]
11	Fertigung	Hohe Stückzahlen; schnell	Z		
12	Verfügbarkeit		Z		
13	Kosten (Material + Fertigung)	< 0,0045 US\$/cm ²	Z	+	[125]

4.2.2 Prozesskonzepte

Dieser Abschnitt widmet sich der verfahrenstechnischen Umsetzung der Reaktandenverteilung, dem Wärmemanagement und der Medienverteilung im Stack.

4.2.2.1 Reaktandenverteilung über der Zelle

Die Medienverteilung über der aktiven Fläche erfolgt mithilfe der sogenannten Reaktandenflowfields. Für die geometrische Gestaltung des Flowfields existiert eine große Anzahl möglicher Varianten [204], [205]. Die Abbildung 4-10 zeigt einige Prozesskonzepte des Reaktandenflowfields, jeweils ergänzt um eine Skizze der

Geometrie mit einer kurzen allgemeinen Beschreibung und Hinweisen auf spezifische Besonderheiten.

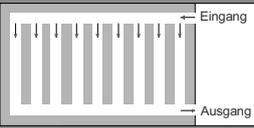
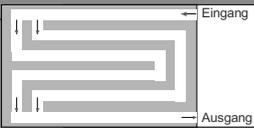
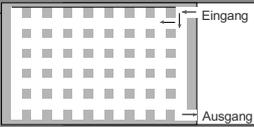
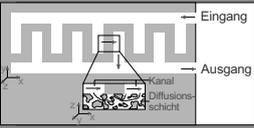
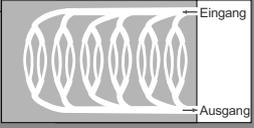
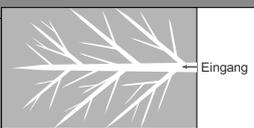
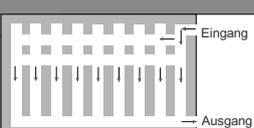
Bauteil	Konzepte	Beschreibung	Besonderheit	Skizzen
Reaktanden-Flowfield	Kanal	Parallele Kanäle in Hauptströmungsrichtung	homogene Reaktandenverteilung bei geringem Druckverlust	
	Mäander	Parallele Kanäle mit Umlenkungen senkrecht zur Hauptströmungsrichtung	homogene Reaktandenverteilung im Stack hohes Δp	
	Füßchen	regelmäßig angeordnete Pins	erlaubt Strömungen Quer zur Hauptströmungsrichtung	
	interdigitated Flowfield	Strömungsleitung z.T. senkrecht zur Hauptströmungsrichtung durch die Diffusionsschicht	Konvektion dominiert den Stofftransport	
	Fraktrales Flowfield	beruht auf einem Algorithmus (FracTherm)	homogene Reaktandenverteilung	
	Biometrisch	Adaption des Prinzips Blattadern	kein Betrieb im Überschuß	
	Kombinationen	Kombination aus verschiedenen Flowfielddesigns	Nutzung von Vorteilen bei Eliminierung von Nachteilen jeweiliger Designs	

Abbildung 4-10: Designkonzepte Reaktandenflowfield

Eine einfache Möglichkeit der Gestaltung des Flowfields stellt die parallele Anordnung von Kanälen in Strömungsrichtung dar, die sich durch einen geringen Druckverlust auszeichnen. Dies ist in Bezug auf den Systemwirkungsgrad ein Vorteil, birgt jedoch die Gefahr der inhomogenen Reaktandenverteilung im Stack (Vergleich Abschnitt 5.1.3). In Abbildung 4-11 ist dieser Effekt exemplarisch für ein kathodisches Reaktandenflowfield (Vergleich Stackkonzept I Kapitel 5) anhand des Grades der Gleichverteilung dargestellt. Unter dem Grad der Gleichverteilung ist dabei der auf den bei homogener Verteilung vorliegenden Volumenstrom normierte Volumenstrom der einzelnen Zelle zu verstehen (Vergleich [243 S. 98]). Wie aus der Abbildung hervorgeht, ist schon bei einer Halbierung des Druckes mit einer deutlich schlechteren Verteilung der Reaktanden zu rechnen. Daher ist im Falle von

Kanälen zu prüfen, ob der notwendige Druckverlust real erbracht wird. Diese Nachteile weist die mäanderförmige Reaktandenführung nicht auf, da es durch die Umlenkungen zu einem höheren Druckverlust kommt, wodurch aber auch der Systemwirkungsgrad gesenkt wird. Darüber hinaus resultieren aus der mäanderförmigen Strömungsführung Druckunterschiede zwischen den Kanälen, die zu Querströmungen der Reaktanden führen.

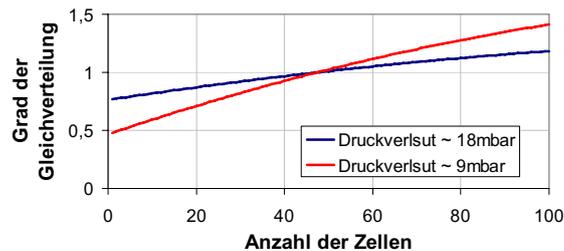


Abbildung 4-11: Grad der Gleichverteilung eines hundertzelligen Stacks bei unterschiedlichen Zelldruckverlusten bei 160 °C und 0,5 V (Simulation)

Die sogenannte Füßchenstruktur ermöglicht im Gegensatz zu den bisher betrachteten Flowfields auch Strömungen quer zur Hauptströmungsrichtung. Dadurch stellt sich im Einlassbereich der Brennstoffzelle zügig ein gleichmäßiges Geschwindigkeitsprofil ein. Allerdings weisen die Ergebnisse von [206 S. 53] darauf hin, dass es im Auslass durch geringe Strömungsgeschwindigkeiten zur Unterversorgung der Brennstoffzelle kommt.

Im Falle des „Interdigitated Flowfield“ erfolgt die Strömungsführung nicht kontinuierlich vom Ein- zum Ausgang der Zelle, sondern in sogenannten Deadend-Kanälen, sodass die Reaktanden durch den herrschenden Druck gezwungen sind, auch durch die Diffusionsschicht zu fließen. Dem verbesserten Stofftransport der Zelle steht der hohe Druckverlust des Flowfields gegenüber. Da der Stofftransport in der Diffusionsschicht im Betrieb mit Reformat durch die Phosphorsäure erschwert ist das Interdigitated Flowfield nicht für die HT-PEFC geeignet.

Die Gestaltung des fraktalen Flowfields beruht auf einem Algorithmus, der bei bekannter aktiver Fläche die Verluste durch den Stofftransport minimiert [205]. Trotz des relativ aufwendigen Designs unterscheiden sich die mit diesem Flowfield erzielten Ergebnisse nicht von denen einer Kanalstruktur [205]. Das in der Praxis selten eingesetzte biometrische Flowfield adaptiert den Stofftransport innerhalb eines Laubblattes. Durch die Deadend-Kanäle soll die Zelle gleichmäßig mit genau der notwendigen Menge an Reaktanden versorgt werden [204]. Im Falle des Brennstoffzellenbetriebs mit Reformat würde nur der Wasserstoff verbraucht und die restlichen Reformat Bestandteile würden die Zelle auffüllen und damit einen Ausfall verursachen. Damit ist auch das biometrische Flowfield nicht in der HT-PEFC einsetzbar. Um die Vorteile verschiedener Gestaltungsvarianten nutzen zu können, sind Kombinationen aus unterschiedlichen Flowfields möglich.

Während das Füßchen-, das interdigitated, das fraktale und das biometrische Flowfield momentan nicht für den Einsatz in der HT-PEFC in Frage kommen, sind

sowohl die Mäander- als auch die Kanalstruktur als Flowfields geeignet. Während die Kanalstruktur einen homogenen Reaktandentransport über der aktiven Fläche ermöglicht, spricht der Grad der Gleichverteilung im Stack für den Mäander.

Beide Flowfields ermöglichen eine z- bzw. u-förmige Überströmung der aktiven Fläche, d. h. die Reaktanden können an unterschiedlichen Seiten bzw. an der gleichen Seite in das Flowfield ein- und ausströmen. Durch die Verschaltung des anodischen mit dem kathodischen Flowfield kann die Strömungsführung des Brenngases und der Luft beispielsweise im Gleich-, Gegen- oder Kreuzstrom bestimmt werden.

Die endgültige Auswahl des Flowfields erfolgt in Abschnitt 5.4. Dabei sind sowohl verfahrenstechnische Kriterien wie die homogene Reaktandenverteilung als auch systemrelevante Aspekte wie der Druckverlust und der fertigungstechnische Aufwand zu beachten.

4.2.2.2 Wärmemanagement

Das Wärmemanagement hat im Betrieb die Aufgabe, entstehende Reaktionswärme abzuführen. Während der Start- bzw. Stopphasen unterstützt es jedoch auch das schnelle Aufheizen auf die gewünschte Temperatur. Generell kann dabei zwischen Konzepten unterschieden werden, die außerhalb der aktiven Fläche temperieren, und solchen, die über der gesamten aktiven Fläche zum Einsatz kommen, sowie Kombinationen dieser beiden Varianten. Die Abbildung 4-12 gliedert die Varianten nach der Art der Konzeptumsetzung und den dazu nutzbaren Kühlmedien.

Bauteil	Lage relativ zur aktiven Fläche	Konzepte	Kühlmedium				Skizzen
			kein KM	Wasser/ Dampf	Wärmeträgeröl	Luft	
Kühlung	außerhalb	Wärmeabfuhr über die Bipolarplatte	•	•	•	•	
		Wärmeabfuhr über Rippen	•	•	•	•	
		Wärmeabfuhr über Heatpipes	•	•	•	•	
	innerhalb	separates Kühlflowfield		•	•	•	
		integriertes auf der BPP-Rückseite		•	•	•	
		integriert auf der BPP-Reaktandenseite				•	
	außer + innerhalb	Kombinationen	abhängig von der gewählten Kombination				

Abbildung 4-12: Konzepte zur Realisierung des Wärmemanagements

Die Temperierung außerhalb der aktiven Fläche findet im Wesentlichen über die Bipolarplatte statt, wobei noch Hilfsmittel wie Rippen oder Heatpipes genutzt werden können. Die Rippen lassen sich beispielsweise durch bloßes Verlängern der Bipolarplatten nach außen realisieren und erfordern keine komplizierte Herstellung, sind aber auch mit einem höheren Materialaufwand und volumetrischen bzw. gravimetrischen Nachteilen verbunden. An der Bipolarplatte angebrachte Heatpipes sorgen zwar für eine sehr hohe Wärmeabfuhr, bedingen jedoch hohen fertigungstechnischen Aufwand. Weitere Nachteile dieser Variante sind Lageabhängigkeit und ein erhöhtes Bauvolumen des Stacks [202]. Während die Kühlung mit Heatpipes auf flüssige Kühlmedien beschränkt ist, kann die Wärmeabfuhr über die Bipolarplatte bzw. Rippen auch mithilfe von Luft erfolgen. Damit ist bei dieser Form des Wärmemanagements auch der Einsatz einer passiven Kühlung möglich. Die Wärmezufuhr während der Startphase muss jedoch weiterhin durch eine Heizung erfolgen, da ein Start der Zelle bei Raumtemperatur aufgrund der mangelnden CO-Toleranz nicht möglich ist (siehe Abbildung 3-8 Seite 26).

Das Wärmemanagement über der aktiven Fläche wird aktiv betrieben und kann damit sowohl in der Start/Stopphase als auch im Betrieb genutzt werden. Im Allgemeinen wird der Wärmetransport dabei über ein Kühlmedienflowfield realisiert. Dieses Flowfield kann entweder in die Bipolarplatte integriert oder separat ausgeführt werden. Für die Integration stehen sowohl die Rückseite als auch die Reaktandenseite [204] der Bipolarplatte zur Verfügung, wobei letzteres auf die kathodische Platte bei der Verwendung von Luft als Kühlmedium beschränkt ist, da eine Kühlung mit Reformat den Systemwirkungsgrad stark verringern würde. Die Hauptströmungsrichtung der Kühlmedien der Anode und der Kathode sowie die der Kühlmedien und der Reaktanden werden je nach Verschaltung der Zellen und gewähltem Flowfield im Gegen-, Gleich- oder Kreuzstrom geführt. Dabei besteht auch die Möglichkeit der Überlagerung verschiedener Strömungsrichtungen. Weitere Variationen der Temperaturregelung sind durch beliebige Kombination der vorgestellten Konzepte möglich.

Nach der Beschreibung der möglichen Wärmemanagementkonzepte soll im Folgenden untersucht werden, welche Varianten für den konkreten Anwendungsfall eines 5 kW-Stacks unter Einbeziehung der Festlegungen aus Tabelle 4-2 und Tabelle 4-3 geeignet sind.

Die Voraussetzung für den Einsatz einer Kühlung außerhalb der aktiven Fläche ist, dass die Wärmeleitung durch die Bipolarplatte mit einem Temperaturgradienten von maximal 5 °C ohne starke gravimetrische Nachteile zu realisieren ist. Dies kann mithilfe der Gleichung 4-4 abgeschätzt werden:

$$\dot{Q} = \lambda \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{\Delta l} \quad 4-4$$

Dabei wird davon ausgegangen, dass die Wärmemenge Q gleichmäßig anteilig durch eine quadratische anodische und kathodische Bipolarplatte in alle Richtungen geleitet wird. Die Wärmemenge ergibt sich aus der Multiplikation der thermischen Leistungsdichte (Tabelle 4-2 Nr. 8) und der aktiven Fläche (Tabelle 4-3

Nr. 8). Aus der Zellfläche lässt sich auch die Strecke der Wärmeleitung l sowie abhängig von der Plattendicke die Fläche A ermitteln. Details der Abschätzung sind Anhang A 3.3 zu entnehmen. Die stoffspezifischen Wärmeleitfähigkeiten für die generell zum Einsatz in HT-PEFCs geeigneten Materialien Graphitkomposit und Edelstahl sowie des Vergleichsmaterials Kupfer liegen bei 20 W/Km, 58 W/Km bzw. 390 W/Km [222], [58 Dea 1]. Die Abbildung 4-13 zeigt den Temperaturgradienten vom Plattenmittelpunkt bis zum Rand der Bipolarplatte bei verschiedenen Plattendicken unter Variation des Materials und der aktiven Fläche. Zusätzlich ist der übliche Bereich der Bipolarplattendicke in blau für metallische BPP (0,1-0,2 cm) und in grau für graphitische BPP (0,1-0,4 cm) hervorgehoben.

Die Ergebnisse der Abschätzung zeigen, dass eine Kühlung über die Bipolarplatten mit einer erheblichen Vergrößerung des Bauvolumens und einer starken Zunahme des Gewichtes verbunden ist, da die Dicke der Bipolarplatten stark erhöht werden muss, um den gewünschten Wärmeaustrag zu erreichen. Es ist auch nicht damit zu rechnen, dass ein Materialwechsel dieses Problem löst, da selbst die Kurve für das sehr gut wärmeleitende Kupfer außerhalb des erforderlichen Bereiches liegt. Damit ist eine Kühlung außerhalb der aktiven Fläche für den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten 5 kW-HT-PEFC-Stack unattraktiv.

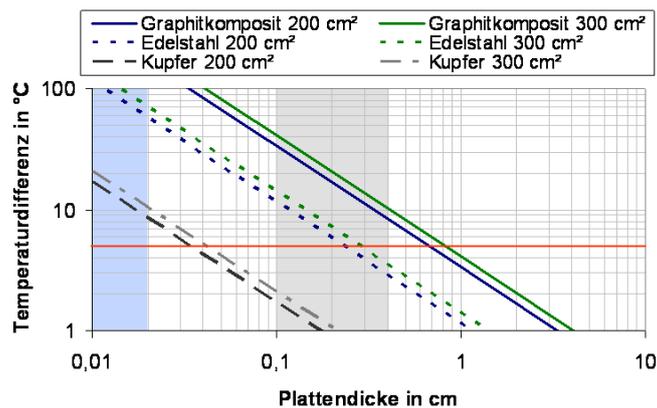


Abbildung 4-13: Abschätzung der Temperaturdifferenz über der BPP bei verschiedenen Plattendicken und Materialien

Die Kühlung mithilfe eines Kühlflowfields hingegen verschafft genügend Flexibilität, um das Wärmemanagement im Rahmen der festgelegten Zielwerte zu verwirklichen, ohne den angestrebten Bereich für die Plattendicke zu verlassen. Zur Gestaltung der Flowfields kommen Kanäle und Mäander in Frage, bei denen der Druckverlust unter 200 mbar liegt. Dabei wird die Ausführung als separate Kühlplatte oder integriert in der Rückseite der Bipolarplatte bevorzugt, da somit nicht nur der Einsatz von Luft ermöglicht wird. So verfügen alternativen Kühlmedien wie Wasser oder Wärmeträgeröl über höhere Wärmekapazitäten, sodass wesentlich geringere Volumenströme zu Kühlung des Stacks ausreichen. Gegen die Verwendung von Wasser spricht jedoch, dass die Kühlung im Bereich der angestrebten Betriebstemperaturen mit mindestens 6,2 bar Druck beaufschlagt werden muss. Dadurch erhöht sich nicht nur der fertigungstechnische Aufwand,

sondern auch der Eigenenergiebedarf, wodurch der Systemwirkungsgrad negativ beeinflusst wird. Im Gegensatz dazu lässt sich eine Ölkühlung auch ohne zusätzliche Druckbeaufschlagung realisieren. Beim Einsatz von Wärmeträgeröl besteht jedoch im Gegensatz zu Luft die Gefahr der Schädigung der MEA durch Kontakt mit dem Kühlmedium; dies lässt sich durch geeignete konstruktive Maßnahmen minimieren.

Der Vergleich der verschiedenen Konzepte zum Wärmemanagement zeigt, dass sich die Temperierung über eine Flowfieldstruktur auf der Bipolarplattenrückseite bzw. in Form einer separaten Kühlplatte mit den Kühlmedien Luft oder Wärmeträgeröl realisieren lässt. Die Luft wird dazu der Umgebung entnommen und gegebenenfalls vor Gebrauch noch einmal gefiltert. Als Wärmeträgeröl hat sich Ucotherm S-15-A der Firma Fragol Schmierstoff GmbH & Co.K im Bereich der HT-PEFC etabliert. Es erfüllt alle in [207] an das Kühlmedium gestellten Anforderungen, da es eine hohe Wärmeübertragung ermöglicht, keine Fremdionen an den Stack abgibt und zu verhältnismäßig geringen Kosten einfach bezogen werden kann.

4.2.2.3 Medienverteilung im Stack

Der Transport der Reaktanden und der Kühlmedien im Stack erfolgt über die sogenannten Manifolds. Dabei wird zwischen den Verteilermanifolds (kurz: Verteilern) und Sammlermanifolds (kurz: Sammlern) unterschieden, die die Medien auf die einzelnen Zellen verteilen bzw. sie wieder abtransportieren. Um die Unterversorgung einzelner Zellen bzw. große Temperaturgradienten zu vermeiden, müssen die Manifolds eine möglichst homogene Medienverteilung gewährleisten. Der Grad der Gleichverteilung lässt sich aus der Differenz des statischen Drucks im Verteiler und Sammler (Details in 5.1.3) ableiten. Da die jeweiligen Verteiler und Sammler durch die Zellen in ständigem Kontakt stehen, übt die Gestaltung des Verteilers einen starken Einfluss auf den Sammler aus und umgekehrt.

In der Abbildung 4-14 sind einige Gestaltungsvarianten für Manifolds zusammengefasst. Die Einteilung der Konzepte wurde nach verschiedenen Kriterien wie der Lage im Bezug zur Bipolarplatte, der Medienführung und der Querschnittsgeometrie vorgenommen.

Im Allgemeinen werden die Manifolds in die Bipolarplatte integriert, d. h. in den Bipolarplatten sind entsprechende Durchbrüche vorhanden, und der Manifoldkanal entsteht durch die Verbindung der einzelnen Platten miteinander. Dadurch ist dieses Konzept in Bezug auf die Zellanzahl sehr flexibel; allerdings muss die Dichtung der Manifoldführung durch die Zelle sehr sorgfältig ausgeführt werden. Aufgrund ihrer Kriechneigung stellen Wärmeträgeröle dabei eine besondere Herausforderung dar. Im Gegensatz dazu bestehen externe Manifolds aus zusätzlichen Bauteilen, die beispielsweise auf den Stack aufgesetzt werden. Dadurch kann die Gefahr unerwünschter Querundichtigkeiten zwischen den Manifolds und der Zelle durch geeignete konstruktive Maßnahmen vermieden werden. Diese Möglichkeit ist insbesondere bei der Verwendung von Wärmeträgerölen interessant.

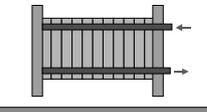
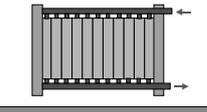
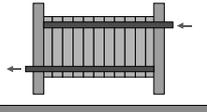
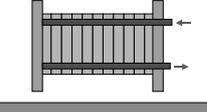
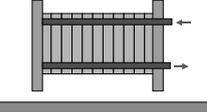
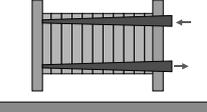
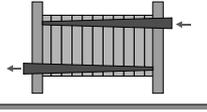
Bauteil	Konzepte	Beschreibung	Besonderheit	Skizzen
Manifold	Lage in Bezug zur Bipolarplatte	in Bipolarplatte integriert	keine zusätzlichen Bauteile	
		ausserhalb der Bipolarplatte	strikte Trennung der Medienverteilung von der MEA	
	Medienführung	Z-förmige Medienführung	Einfluss auf die homogene Verteilung der Medien auf die Zellen	
		U-förmige Medienführung	Einfluss auf die homogene Verteilung der Medien auf die Zellen	
	Querschnittsgeometrie	gleichbleibender Querschnitt	Einfluss auf die homogene Verteilung der Medien auf die Zellen	
		Querschnittsveränderung	Einfluss auf die homogene Verteilung der Medien auf die Zellen	
	Kombinationen	Kombination aus verschiedenen Manifolddesigns	Nutzung von Vorteilen jeweiliger Konzepte	

Abbildung 4-14: Manifoldkonzepte

Im Gegensatz zur Lage der Manifolds in Bezug auf die Bipolarplatte hat die Medienführung einen direkten Einfluss auf den Grad der Gleichverteilung der Medien; mit welcher Variante sich die homogenere Verteilung erreichen lässt, muss während der Auslegungsphase geklärt werden (siehe 5.1.3). Die Medienverteilung lässt sich auch über den Manifoldquerschnitt beeinflussen. Die Möglichkeit der Querschnittsveränderung innerhalb eines Manifoldkanals ist jedoch mit einem erhöhten fertigungstechnischen Aufwand verbunden. Eine einfachere Variante stellt die Variation des Kanalquerschnitts von Sammler zu Verteiler dar. Die Abbildung 4-15 zeigt die Auswirkungen des Verhältnisses von Sammler- zu Verteilermanifold bei konstanter Verteilergeometrie am Beispiel einer z-förmigen Strömung für die Anode mit trockenem Reformat durch einen Stack mit 100 Zellen (siehe auch Stackkonzept I, Kapitel 5). Es ist zu erkennen, dass für das Verhältnis von 0,5 eine stark inhomogene Medienverteilung zu erwarten ist. Der Grad der Medienverteilung homogenisiert sich jedoch, sobald das Querschnittsverhältnis Werte größer eins annimmt. Dabei führt die Querschnittsvergrößerung des Sammlers auf das 1,5-

fache bzw. das 2-fache des Verteilers zu einem ähnlichen Grad der Gleichverteilung.

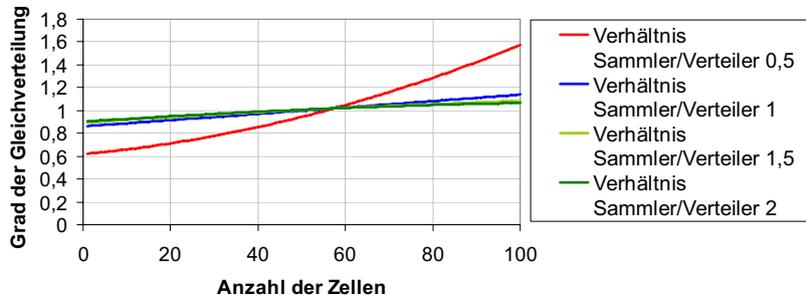


Abbildung 4-15: Grad der Gleichverteilung eines hundertzelligen Stacks bei Variation des Sammler- zu Verteilerquerschnitts bei konstanter Verteilergeometrie 160 °C und 0,5 V (Simulation)

Die Größe der Sammler wird durch die Baugröße des Stacks beschränkt. Um eine homogene Medienverteilung zu gewährleisten, werden im Rahmen dieser Arbeit Sammler und Verteiler soweit möglich mit einem Verhältnis größer eins ausgelegt.

Auf Basis der vorangegangenen Diskussion der Gestaltungsmöglichkeiten wird für die Auslegung der Reaktandenmanifolds die interne Variante bevorzugt, da sich mögliche Leckagen dort durch einfache konstruktive Maßnahmen verhindern lassen. Bei Verwendung von Wärmeträgeröl wird aufgrund der Gefahr der irreversiblen Schädigung der MEA trotz des höheren konstruktiven Aufwands auch eine externe Medienführung in Betracht gezogen.

4.2.3 Materialien

Die Auswahl der Bipolarplattenmaterialien ist von großer Bedeutung, da sie starken Einfluss sowohl auf die Lebensdauer als auch auf die volumetrischen und gravimetrischen Eigenschaften des Stacks besitzen [204], [208 S.94 ff]. Darüber hinaus ermöglichen verschiedene Materialien den Einsatz unterschiedlicher Fertigungstechniken, wodurch sowohl die Fertigungszeiten als auch die Herstellkosten bestimmt werden. Neben dem Zusammenspiel zwischen Material und Fertigungstechnik ist auch das Prozesskonzept in die Materialauswahl einzubeziehen, da die praktikablen Designvarianten ebenso durch das Material wie durch die zur Verfügung stehenden Fertigungsverfahren bestimmt werden. Aufgrund der hohen Bedeutung der Materialauswahl gibt dieser Abschnitt einen ausführlichen Überblick über zur Verfügung stehende Materialien, materialabhängige Anforderungen sowie Fertigungsverfahren.

Die Abbildung 4-16 zeigt die als Reaktandenflowfield bzw. Kühlstruktur einsetzbaren Werkstoffe und ihre Varianten sowie einige Materialbeispiele. Sowohl für die Herstellung der Kühlstruktur als auch für die Reaktandenführung kommen reines Graphit, verschiedene Metalle sowie Verbundwerkstoffe auf Metall- oder Graphitbasis in Frage [199]. Die Verwendung von reinem Graphit geht dabei in der

Praxis zugunsten der mechanisch stabileren Metalle oder Verbundstoffe zurück. Im Falle der Metalle kann zwischen Edel-, Nichtedelmetallen und einer beschichteten Variante unterschieden werden. Der Verbund aus Edelstahl-Polycarbonat und porösem Graphit wurde vom Los Alamos National Laboratory vorgestellt und ist derzeit nicht kommerziell erhältlich [209]. Im Gegensatz dazu zählen die kohlenstoffbasierten Verbundstoffe zu den Standardmaterialien und sind leicht zugänglich.

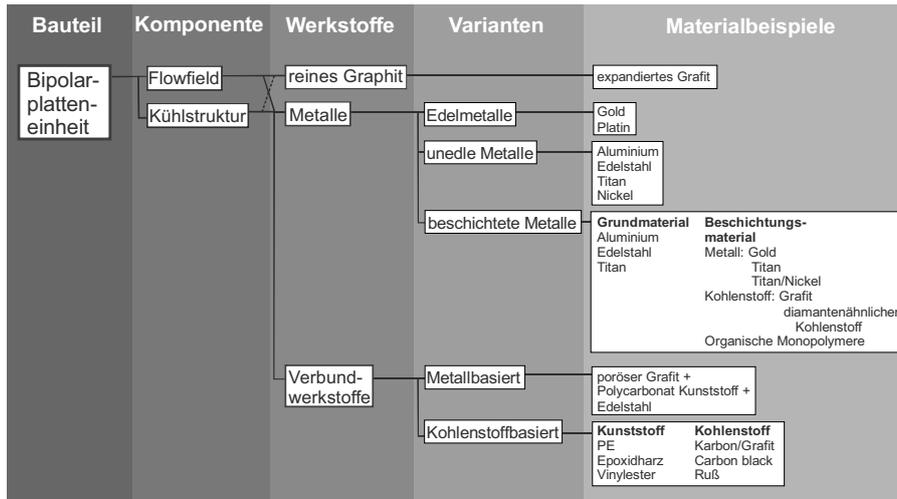


Abbildung 4-16: BPP-Materialien

Im Folgenden soll die Werkstoffauswahl in enger Verknüpfung mit den spezifischen Anforderungen an die Bipolarplattenmaterialien (siehe Tabelle 4-3 Seite 51) erfolgen. Im Fokus dieser Untersuchung liegen die Nichtedelmetalle, beschichtete Metallvarianten sowie die graphitbasierten Verbundstoffe, da sie leicht zugänglich sind und nicht wie die Edelmetalle schon von vornherein aus Kostengründen ausgeschlossen werden können [209]. Auch reines Graphit kann zwar generell in Brennstoffzellen eingesetzt werden, ist aber aus Kosten- und Stabilitätsgründen ungeeignet ist [211].

Den avisierten Temperaturbereich bis 200 °C erreichen sowohl Graphitkomposite als auch metallische BPP. Die Temperaturbeständigkeit von Graphitkomposit ist dabei abhängig vom eingesetzten Kunststoff: Für den Bereich über 200 °C können zum Beispiel Polyphenylensulfide (PPS), Polyethersulfone (PES) oder Phenolharz genutzt werden [198], [213], [222]. Auch die Zielvorgaben für die thermische Leitfähigkeit und Wärmeausdehnung werden sowohl durch Metall als auch durch Graphitkomposit erfüllt [222].

Auch die vom Department of Energy geforderte Wasserstoffpermeabilität wird weder vom Graphitkomposit noch von den Metallen überschritten [203]. So spricht [215] bei Metallen von einer „Zero permeability“, und die Ergebnisse von [216] zeigen, dass die Wasserstoffpermeabilität von Graphitverbundstoffen in den hier

verwendeten Materialstärken unter $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/(\text{s cm}^2)$ liegt. Gleiches gilt für die allgemeine Gas- und Sauerstoffpermeabilität von $5,82 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/(\text{s cm}^2)$ [217].

Der elektrische Widerstand der graphitischen und metallischen Werkstoffe liegt ebenfalls unter dem zulässigen Wert von $<0,01 \text{ } \Omega\text{cm}$ [201 S.312].

Im Gegensatz zu Graphitkompositen erweisen sich metallische Materialien jedoch gegenüber der aggressiven Brennstoffzellenumgebung (Vergleich Tabelle 4-3) als empfindlich [219]. So bilden die meisten Metalle eine Oberflächenpassivierung aus bzw. korrodieren unter Abgabe von Fremdionen. Der Einfluss von Fremdionen auf die auf die HT-PEFC ist bisher nicht bekannt und kann aufgrund der unterschiedlichen Betriebsbedingungen nicht anhand von vorliegenden Untersuchungen aus dem Gebiet der PEFC abgeleitet werden. Im Gegensatz dazu können aus Aussagen über den Einfluss der Oberflächenpassivierung in der PEFC Tendenzen über Materialveränderungen auf die HT-PEFC übertragen werden. So dürften die Oberflächenpassivierung von metallischen Bipolarplatten auch in der HT-PEFC zu einer unerwünschten Erhöhung des Kontaktwiderstandes führen ($0,1 - 0,16 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ in der PEFC [214]) und somit eine schlechtere Leistung der Zelle verursachen [209]. Im Bereich der PEFC werden derzeit mehrere Ansätze zur Oberflächenbehandlung und Weiterentwicklung der Materialien verfolgt; das Beschichten und die Veränderung der Oberflächenstruktur. So behandelt [215] die Bipolarplattenoberfläche mit Cr und Ni, damit sich eine möglichst dünne und damit leitfähigere passive Schicht ausbildet. In [218] und [220] wird gezeigt, dass die Veränderung der Oberflächentopografie den Kontaktwiderstand zwischen Bipolarplatte und der Gasdiffusionsschicht verringern kann.

Die Metalle weisen im Vergleich zu den graphitischen Verbundstoffen die deutlich besseren mechanischen Festigkeiten auf. Zwar wird die Vorgabe für die Biegefestigkeit von etwa 81 J/m mit ungekerbtem Material auch von Graphitkomposit erreicht [226], [203], laut [223] und [226] werden jedoch sowohl die Vorgaben für Zugfestigkeit mit $20,2 \text{ MPa}$ als auch die Biegefestigkeit mit 37 MPa unterschritten. Je nach Literaturstelle liegt die Zugfestigkeit der Graphitkomposite damit zwischen 20% und 50% unter den Anforderungen. Diese geringen Festigkeitswerte hängen mit dem hohen Graphitanteil im Verbundstoff zusammen, der notwendig ist, um die gewünschte Leitfähigkeit sicherzustellen. So besitzt der Verbund aus 20% Carbon Black und Polyvinylacetat gute mechanische Eigenschaften, verfügt jedoch nur über ungenügende Leitfähigkeit [225]. Als Kompromiss zwischen Leitfähigkeit und mechanischer Festigkeit schlägt [217] einen Graphitanteil von $75 - 80 \%$ vor.

Um das Stackgewicht zu minimieren, wird eine geringe Dichte vom Bipolarplattenmaterial verlangt. Diese Forderung kann jedoch nicht unabhängig von der Plattendicke betrachtet werden, da auch sie Gewicht und Volumen des Stacks maßgeblich beeinflusst. Im Hinblick auf die gravimetrische und volumetrische Leistungsdichte einer BPP ist somit das Produkt aus Dicke und Dichte ausschlaggebend. So überschreiten zwar manche metallische Werkstoffe die

maximale Dichte von 5 g/cm^3 [199], lassen sich jedoch in Materialstärken von 100-200 μm fertigen [250]. Im Gegensatz dazu weisen Graphitkompositplatten zwar eine geringe Dichte von $1,97 \text{ g/cm}^3$ auf, müssen jedoch aus mechanischen Gründen in einer Mindestdicke von 0,8 mm ausgeführt werden, zu der die Höhe der Flowfieldkanäle zu addieren ist [156]. Dadurch wird der Vorteil der geringen Dichte des Graphitkomposits gegenüber metallischen Materialien aufgehoben.

Die avisierten Kostenziele erreichen beide Materialien derzeit nicht. Bei den metallischen Werkstoffen liegt dies darin begründet, dass die Korrosionsziele momentan nur durch sehr teure Voll- oder Beschichtungsmaterialien wie Gold oder goldbeschichtetes Titan erreicht werden [209]. Während im Falle des Graphitkomposits die Kostenziele durch die Produktionsmenge, also den Übergang von der Einzel- in die Serienfertigung bestimmt werden [227], so sind laut [156 S. 86] die Kostenziele schon bei der Herstellung von ~60.000 Platten/Jahr mithilfe des Spritzgießens erreichbar.

Neben den Materialeigenschaften unterscheiden sich auch die bevorzugten Verfahren zur Herstellung von graphitischen und metallischen Bipolarplatten. Für die metallischen Platten werden Verfahren wie das Tiefziehen bevorzugt, während graphitische Platten gegossen, geprägt oder gefräst werden (siehe Anhang A 3.5). Daraus ergeben sich für das Flowfelddesign verschiedene Möglichkeiten, aber auch praktische Einschränkungen. So ist im Falle der metallischen Bipolarplatten die Kanalstruktur auf Vorder- und Rückseite im Gegensatz zu Graphitkompositplatten nicht unabhängig von einander zu gestalten [204]. Flowfelddesign, Materialauswahl und gewählte Fertigungstechnik müssen also während der gesamten Stackauslegung im Zusammenspiel optimiert werden, um eine Bipolarplatte zu gestalten, die sowohl den verfahrenstechnischen als auch den monetären Anforderungen Rechnung trägt. Darüber hinaus sollte das Plattendesign eine einfache und schnelle Stackmontage ermöglichen [199].

Die Diskussion hat gezeigt, dass Graphitkomposite zwar über die geforderte chemische Resistenz über der nötigen Lebensdauer von 5000 -10000 h (beispielsweise in [216]) verfügen, jedoch im Bereich der Baugröße und der Kosten Defizite aufweisen. Im Gegensatz dazu lassen sich aus Metall sehr dünne Bipolarplatten fertigen [215], die jedoch den in der Brennstoffzelle herrschenden Bedingungen nicht standhalten [209]. Da für die Funktionsfähigkeit des Stacks die chemische Beständigkeit der Bipolarplatten unverzichtbar ist, kommen derzeit nur Graphitkomposite zur Herstellung der Reaktandenflowfields in Frage. Im Falle der Kühlstruktur können jedoch auch Metalle oder Metalllegierungen eingesetzt werden, da diese nicht unmittelbar mit der MEA in Berührung kommen.

Die in Frage kommenden kommerziell erhältlichen Graphitkomposite sind in Tabelle 4-4 aufgeführt.

Tabelle 4-4: Eigenschaften kommerziell erhältlicher Graphitkomposite [222], [223], [224]

Bezeichnung	FU 44369HT	BBP 4	PGC-05-01
Hersteller	Schunk	Eisenhuth	Dana Victor Reinz Europe
Materialzusammensetzung		Kohlenstoff +Phenolharz	
Dichte g/cm ³	1,9	1,97	
Temperatur °C	<190	bis 180	
Wärmeleitfähigkeit W/mK	55	20	
Widerstand xy / z- Richtung μΩm	90 / 190	45 / 222	
Gaspermeabilität (Luft) cm ² /s		5*10 ⁻⁶	
Biegefestigkeit N/mm ²	50	40	
Kosten Euro/BPP	36,00	59,00	120,00
Lieferzeit (Rohplatten)	2 Wochen	2-3 Wochen	6 Wochen

Da sich die Daten der drei Materialien in allen Bereichen in der gleichen Größenordnung bewegen, orientiert sich die Auswahl vor allem an den Kosten und den schon im IEF-3 vorhandenen Erfahrungen mit den jeweiligen Materialien. Letztendlich haben die guten Ergebnisse von HT-PEFC-Einzelzellmessungen im Vorfeld der vorliegenden Arbeit für BBP 4 den Ausschlag gegeben. Bei einer Bipolarplatteneinheit mit einer metallischen Kühlstruktur wird CroFer eingesetzt.

Das Manifoldmaterial entspricht dem Bipolarplattenmaterial, wenn die Manifolds in die Bipolarplatten integriert sind. Im Falle von externen Manifolds kommen elektrisch nicht leitende, chemisch und thermisch beständige Materialien wie Polyimid (PI) in Frage.

4.3 Dichtung

Die bisherigen Untersuchungen in der Literatur konzentrieren sich auf die kostenintensiven und für die Leistung ausschlaggebenden Komponenten wie die MEA oder die Bipolarplatte [228]. In diesen Betrachtungen spielen die Dichtungen eine untergeordnete Rolle; dennoch sollen sie im Rahmen dieser Arbeit detailliert diskutiert werden, da ihr Ausfall sowohl die Systemleistung signifikant verschlechtern als auch die Sicherheit gefährden kann. So müssen laut [231] schon während der Planungsphase sicherheitstechnische und betriebswirtschaftliche Aspekte für die Auslegung von Dichtungen beachtet werden. Dazu erfolgt zunächst die Klärung der mechanischen, thermischen und chemischen Beanspruchungen der Dichtung (Abschnitt 4.3.1), bevor die Prozesskonzepte (Abschnitt 4.3.2) und die Dichtungsmaterialien (Abschnitt 4.3.3) diskutiert werden.

4.3.1 Betriebsbedingungen und Anforderungen

Die Dichtungen sind ebenso wie die Bipolarplatten über die gesamte Stacklebensdauer von 5000 h Temperaturen bis zu 200 °C ausgesetzt. Sowohl die MEA bzw. die reaktandenseitige Bipolarplatte als auch das Kühlflowfield, das Reaktanden- und das Kühlmanifold sowie die Endplatten und die Zu- bzw. Abfuhr der Medien an den Endplatten müssen abgedichtet werden. Dabei sind sowohl Leckagen in die Umgebung als auch Querundichtigkeiten, also interne Leckagen, zu

vermeiden. In der Abbildung 4-17 sind wesentliche Dichtungspositionen schematisch aufbereitet. Je nach ihrer Position stehen die Dichtungen in Kontakt mit der MEA, den Reaktanden, Reaktionszwischenprodukten oder den Wärmeträgermedien. Nicht nur die Anforderungen, sondern auch die spezifischen Aufgaben der Dichtungen unterscheiden sich daher je nach Position. Die Dichtung muss darüber hinaus auftretende Toleranzen ausgleichen, die aus den einzelnen Toleranzen der Stackkomponenten (beispielsweise BPP, MEA, Endplatten) sowie der Durchbiegung des Stacks, der thermischen Ausdehnung und dem Versatz einzelner Bauteile resultieren [232]. Alle Dichtungen sollten möglichst einfach und eindeutig montierbar sein, da ein fehlerhafter Einbau zum Versagen der Dichtung führen kann.

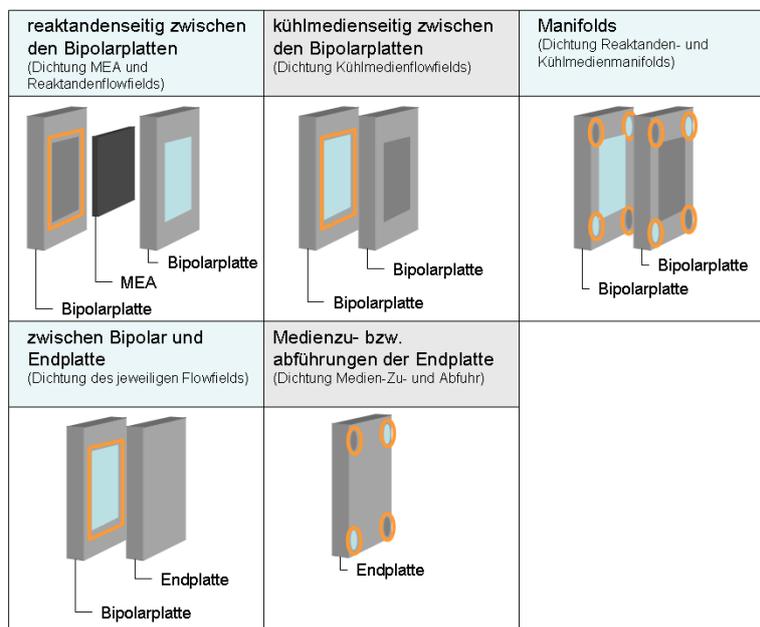


Abbildung 4-17: Dichtungspositionen in einen HT-PEFC-Stack

Die Aufgabe der MEA-Dichtung ist beispielsweise nicht nur, Leckagen nach außen und Querundichtigkeiten zu verhindern, sondern auch die Elektroden vor mechanischer Überlastung durch zu hohe Drücke zu schützen, ohne die Kontaktierung zwischen BPP und der GDL zu verringern. Darüber hinaus werden sogenannte Subgaskets zur mechanischen Stabilisierung der MEA außerhalb der aktiven Fläche eingesetzt. Die Dicke der Dichtung muss also auf die Elektroden angepasst werden. Außerdem darf die Dichtung keine für die MEA schädlichen Fremdstoffe abgeben oder Phosphorsäure in nennenswerten Umfang aufnehmen. Da keine spezifischen Untersuchungen zur Kontamination der MEA durch Dichtstoffe vorliegen, wird auf den für Bipolarplatten festgelegten Grenzwert zurückgegriffen, der ebenfalls für die Dichtung der Reaktandenmanifolds angewendet wird.

Im Falle des Kühlmedienflowfields müssen ebenfalls Undichtigkeiten nach außen vermieden werden. Eine hohe Priorität muss hier jedoch dem Schutz der

MEA vor Wärmeträgermedien, insbesondere Wärmeträgerölen, eingeräumt werden, da diese zum Ausfall der Zelle führen. An das Kühlmedium dürfen keine Stoffe abgegeben werden, die die Leitfähigkeit des Kühlmediums erhöhen, wodurch ein Kurzschluss des Stacks hervorgerufen würde. Der Grenzwert der elektrischen Leitfähigkeit von $5 \mu\text{S}/\text{cm}$ gilt auch für die Dichtung des Kühlmedienmanifolds, wenn diese konzeptbedingt auch die Aufgabe der elektrischen Isolierung übernehmen muss [230 S. 22].

Die Anforderungen an die Dichtungen sind in Tabelle 4-5 zusammengefasst. Die Erfüllung der Anforderungen muss sowohl unter Betriebsbedingungen als auch im Stillstand des Systems über die gesamte avisierte Lebensdauer des Stacks gewährleistet sein. Die Spezifizierung der Anforderungen, denen die Dichtungen an den einzelnen Positionen genügen müssen, ist in Abstimmung mit dem jeweiligen Stackkonzept zu klären.

Tabelle 4-5: Anforderungsliste Dichtungen

Nr.	Anforderung	Wert, Definition	Priorität	Bemerkung
1	Chemische Beständigkeit	Reformat, Luft, H_3PO_4 , Wärmeträgermedium, Reaktionszwischenprodukte	++	
2	Fremdionenabgabe	$8 \cdot 10^{-7} \text{ mol}/\text{cm}^2$	++	[203]
3	Temperaturbeständigkeit	RT-200 °C	++	
4	Wasserstoffpermeabilität	$< 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/(\text{s cm}^2)$	++	[203]
5	Gaspermeabilität	$< 10^{-4} \text{ cm}^3/(\text{s cm}^2)$	+	[212],[199]
6	Kühlmedienpermeabilität	Technisch Dicht	+	
7	Lebensdauer	5000 h - 10.000 h + Stillstandszeiten	+	
8	Elektrischer Leitfähigkeit	$< 5 \mu\text{S}/\text{cm}$	++	[230 S. 22]; Konzeptabhängig
9	Montage	einfach	0	
10	Kosten	Einfach kommerziell preiswerterhältlich	+	

4.3.2 Prozesskonzepte

Die Auswahl des Dichtungskonzeptes richtet sich nach den Betriebsbedingungen [229 S. 2] und den zu dichtenden Materialien. Die Prozesskonzepte der Dichtungen lassen sich grundsätzlich in berührende oder berührungsfreie, statische und dynamische Konzepte einteilen [231]. Der Anwendungsfall HT-PEFC erfordert immer berührende statische Dichtungen. Da das Dichtungskonzept eng mit der Art des Fügens der Bauteile zusammenhängt, soll an dieser Stelle in kraft- oder stoffschlüssige Varianten unterschieden werden (Vergleich Abbildung 4-18). Diese Konzepte lassen sich weiter danach spezifizieren, ob die Dichtwirkung mit oder ohne Hilfe eines zusätzlich eingebrachten Stoffes (Dichtung, Klebstoff u.a.) erreicht wird.

Die stoffschlüssigen Varianten werden beispielsweise durch Löten, Schweißen oder Verkleben hergestellt und lassen sich im Allgemeinen nicht

mehrfach lösen. Das Schweißen oder Löten steht nur im Falle des Einsatzes von metallischen Kühleinheiten zur Verfügung. Graphitkomposit und metallische Kühlplatten lassen sich untereinander und miteinander verkleben.

Bauteil	Konzepte		Variante	Bispiele	Positionen
Dichtung	berührend	statische	stoffschlüssig	Löten	Kühlmedienmanifold, -flowfield (bei metallischen Kühlplatten)
		dynamische		Schweißen	
	berührungs- frei		kraftschlüssig	Kleben	Reaktanden-, Kühlmedienmanifold, Reaktanden-, Kühlmedienflowfield
				Runddichtungen O-Ringe	Reaktanden-, Kühlmedienmanifold, Reaktanden-, Kühlmedienflowfield MEA
				Flachdichtung	

Abbildung 4-18: Dichtungskonzepte

Der Einsatz von Klebstoffen erfordert eventuell eine spezielle Vorbehandlung der Bauteiloberfläche. Dies ist im Fall des Einsatzes von kraftschlüssigen Dichtungen nicht notwendig. So verschließen Berührungsdichtungen durch Anpressen der meist weichen Dichtmaterialien mögliche Leckkanäle (zum Beispiel Kratzer) in der Oberfläche angrenzender Bauteile [229 S. 9]. Die erforderliche Einbaufächenpressung der Dichtung im Einbauzustand, bei deren Unterschreitung Leckagen entstehen, ist in der DIN 28090 festgelegt. Wie hoch diese Flächenpressung ist, hängt von der gewählten Dichtungsvariante ab, die von O-Ring- über Variseal- bis zu aufblasbaren Dichtungen reichen [231]. In der chemischen Industrie werden Flachdichtungen mit oder ohne Profilierung am häufigsten verwendet [229 S. 62], weshalb hier eine Vielzahl von Dichtungsmaterialien erhältlich ist. Es besteht jedoch auch die Möglichkeit, die Dichtung beispielsweise durch Siebdruck oder das Aufbringen von Dichtraupen in die Bipolarplatte zu integrieren. Da diese Dichtungen fest mit einem Bauteil verbunden sind, können sie im Gegensatz zu losen Dichtungen während der Montage nicht mehr verrutschen und erleichtern somit die Stackmontage wesentlich. Dies ist auch beim Einsatz eines Dichtrahmens mit entsprechenden Führungen der Fall.

Die Nutzung von Flachdichtungen bietet sich auch für die Abdichtung des Reaktandenflowfields und der MEA an (siehe Abbildung 4-17 Seite 64), da sie die Diffusionsschicht vor unzulässigen Druckbelastungen schützen, indem sie diese Kräfte aufnehmen. Flachdichtungen lassen sich auch zur Verhinderung von Leckagen des Manifolds nutzen, da zu diesem Zweck nur die Manifolddurchbrüche eingebracht werden müssen. Durch entsprechende Führung lässt sich auch bei einer losen Flachdichtung die Gefahr eines Versatzes während der Montage und des Betriebs der Brennstoffzelle vermeiden. Darüber hinaus erleichtert der Einsatz einer lösbaren Flachdichtung die Postmortem-Analyse des Brennstoffzellenstacks und insbesondere der MEA. Durch die Möglichkeit des zerstörungsfreien Lösens der Flachdichtung besteht weiterhin die Möglichkeit, Teile wie die Bipolarplatte oder die Endplatte wieder zu verwenden und damit die Kosten für Forschung und Entwicklung zu senken.

Im Falle des Kühlflowfields kann die Dichtung durch Kraft- oder Stoffschluss realisiert werden. Die Wahl der Variante ist dabei stark konzept- und materialabhängig, sodass an dieser Stelle keine pauschale Aussage zum Dichtungskonzept getroffen werden kann.

Für die Dichtung der MEA hat sich eine Flachdichtung bewährt und wird von einigen kommerziellen Herstellern auch empfohlen. Für die Dichtung der Kühlmedien kommen sowohl als Flachdichtung als auch als O-Ringe in Frage. Auf der Kühlmedienseite können neben O-Ringen auch elektrisch leitende Flachdichtungen eingesetzt werden.

4.3.3 Materialien

Neben dem Konzept spielt auch das verwendete Material eine wichtige Rolle. Das Dichtungsmaterial muss während des gesamten Stackbetriebs und der Stillstandszeiten seine physikalischen und chemischen Eigenschaften beibehalten, d. h., es darf weder seine Form (beispielsweise durch Schrumpfen oder Quellen) noch seine Härte oder Zusammensetzung ändern [228], [233]. Insbesondere die Abgabe von Fremdstoffen an den Stack kann durch Blockade von Kanälen und durch Vergiftung der MEA die Stackleistung mindern.

Die Vielzahl verfügbarer Dichtmaterialien wird an dieser Stelle in einem Überblick zusammengefasst (siehe Abbildung 4-19). Die aufgeführten Beispiele werden dabei in Elastomere, Thermoplaste, Kohlenstoffe, Metalle und Komposite unterteilt. Darüber hinaus sind der jeweilige Einsatztemperaturbereich sowie die brennstoffzellenrelevante chemische Beständigkeit angegeben.

Die Elastomere lassen sich aufgrund ihrer geknäulten Polymerketten elastisch verformen, d. h. sie kehren nach einer Belastung wieder in ihre ursprüngliche Form zurück, wodurch sie flexibel auf Druckveränderungen reagieren. Dadurch sind sie in der Lage, Toleranzen des Stacks auszugleichen und somit Leckagen auch bei geringen Anpresskräften und Temperaturwechseln zu verhindern. Die typische Installationspressung bei Elastomeren liegt bei 10-30% [235]. Darüber hinaus verfügen Elastomere über ein gutes Kriechverhalten. Die chemische und mechanische Beständigkeit des Materials hängt jedoch stark von der Elastomersorte und den Einsatztemperaturen ab. So besteht mit zunehmender Temperatur die Gefahr, dass Gase oder Flüssigkeiten in das Material eindringen und es zerstören. Während die ersten Elastomere wie Naturkautschuk nur bis 100 °C einsetzbar waren, tolerieren moderne Elastomere Temperaturen bis 310 °C.

Während Elastomere vorsichtig behandelt werden müssen, um Beschädigungen zu vermeiden, handelt es sich bei den Thermoplasten um sehr robuste und verschleißarme Materialien. So decken Thermoplaste nicht nur einen großen Temperaturbereich ab, sondern verfügen auch über eine gute chemische Beständigkeit gegenüber den in der HT-PEFC herrschenden Bedingungen. Im Gegensatz zu Elastomeren kehren Thermoplaste nach einer Belastung jedoch nicht wieder vollständig in ihren Ursprungszustand zurück (recovery ~10 %), sondern kriechen. Damit sind sie nur begrenzt in der Lage Toleranzen auszugleichen.

Bauteil	Werkstoffe	Beispiele	Temperaturbereich	Chemische Beständigkeit	
Dichtung	Elastomere	Silicone (MCQ, MPQ) [Silastic, Elastosil ua]	-60°C bis +200°C	Mineralöle, Wasser, Ozone	Wasser > 120°C, aromatische Kohlenwasserstoffe, Säuren
		Fluorocarbon (FKM) [Viton, Technolon ua]	-15°C bis +200°C	Mineralöle, Silikonöle, Schmiere, Ozone	Dampf
		Fluorosilicone (FVMQ, FMQ) [Silastic LS u.a.]	-60°C bis +220°C	Mineralöle, Benzin, Silikonöle, Schmiere, Wasser	konzentrierte Säuren, Phosphatester
		Perfluoroelastomer (FFKM) [Kalrez, Simriz ua]	-15°C bis +310°C	Kohlenwasserstoffe, Wasser, Dampf, Lösungsmittel	fluorhaltige Lösungsmittel
	Thermoplaste	Perfluoralkoxyalkan (PFA)	-200°C bis +260°C	Kohlenwasserstoffen, Schmierer, Benzin,	-
		Petheretherketone (PEEK) [Victrex, Arlon ua.]	-70°C bis +260°C	Kohlenwasserstoffe, Aromate, Wasser, Dampf, Kühlmittel	-
		Polyimide (PI) [VespeI, Meldin ua]	-240 bis +280°C	Mineralöle, organische Lösungsmittel	Kühlmittel, chlorhaltige Lösungsmittel, Basen
	Kohlenstoffe/Graphit	[Sigraflex]	-250°C bis +400°C	vielen Medien (Einzelfallprüfung)	-
	Metalle	Edelstahl	Abhängig von den Legierungselementen	Abhängig von den Legierungselementen	Abhängig von den Legierungselementen
		Nickellegierungen	i.A. hohe Temperaturbeständigkeit (Legierungsabhängig)	i.A. hohe Korrosionsbeständigkeit (Legierungsabhängig)	Legierungsabhängig
	Komposite	Kombination aus den verschiedenen Dichtmaterialien	Abhängig von den Komponenten	Abhängig von den Komponenten	Abhängig von den Komponenten

Abbildung 4-19: Dichtmaterialien

Dichtungsmaterialien auf Kohlenstoffbasis zeichnen sich durch hohe chemische und thermische Beständigkeit aus. Des Weiteren verfügen sie über eine hohe elektrische Leitfähigkeit, hohe Wärmeleitfähigkeit (100-150 W/mK) und eine geringe Dichte. Um die Porosität der kohlenstoffbasierten Dichtungsmaterialien zu verringern, werden sie in der Regel imprägniert.

Die Eigenschaften metallischer Dichtungen lassen sich durch ihre Legierungselemente sehr gut auf den Anwendungsfall anpassen. Wie bereits in der Diskussion der Bipolarplattenmaterialien gezeigt, sind metallische Materialien jedoch aufgrund der Korrosion derzeit nicht für den Einsatz in Brennstoffzellen geeignet. Komposite sind Dichtungen die aus mehreren Lagen verschiedener Dichtmaterialien bestehen, um Eigenschaften wie beispielsweise die Festigkeit oder die chemische Beständigkeit gezielt zu beeinflussen.

Basierend auf den in Abbildung 4-19 aufgeführten Eigenschaften zum Temperaturbereich und zur chemischen Beständigkeit wird im Folgenden eine nähere Betrachtung der Dichtungsmaterialien in Abhängigkeit von der Dichtungsposition durchgeführt.

Als Materialien für die Dichtung der reaktandenseitigen Bipolarplatte (siehe Abbildung 4-17 Seite 64) kommen nur die Thermoplaste PFA, PEEK und PI in Frage, da sie sowohl über die geforderte chemische Beständigkeit als auch über genügende Steifigkeit zum Schutz der Elektroden verfügen. Der Kostenvergleich

dieser Materialien ergibt für PEEK und PI massenbezogene Preise über 350 Euro/kg, während PFA etwa 35 Euro/kg kostet [234], [236 S. 163]. Aufgrund dieses Kostenvorteils und der bestehenden Vorarbeiten wird PFA auch in bei den im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Stacks zur MEA-Dichtung eingesetzt.

Im Gegensatz dazu eignen sich zur Dichtung des Kühlmedienflowfields und -manifolds vor allem Dichtungen, die auch Stacktoleranzen ausgleichen können, wie Silikone, Fluorokautschuk und Sigraflex der Firma SGL Carbon. Im Falle der Silikone muss jedoch die Fremdionenabgabe im Einzelfall geprüft werden, da sich gezeigt hat, dass diese Kunststoffe ab 120°C Inhaltsstoffe abgeben, die die Leitfähigkeit des Kühlmediums über den zulässigen Wert von 5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ steigert. Wie schon im Abschnitt 4.3.2 angedeutet, erfolgt auch die endgültige Auswahl der Materialien für die Kühmediendichtung parallel zur konkreten Auslegung des Stackkonzeptes.

4.4 Endplatten und Positionierung der Komponenten

Die Endplatten bilden die Schnittstelle zwischen den Brennstoffzellen und der Systemumgebung, denn über sie wird der Stack mit dem System verbunden. Über die Endplatten findet jedoch nicht nur der Anschluss an die Peripherie statt; sie dienen auch der Stabilisierung des Stacks und sorgen für den notwendigen Anpressdruck.

4.4.1 Anforderungen

Auch die Endplatten sind selten Gegenstand von Untersuchungen, obwohl sie die Leistung und Funktionsfähigkeit eines Stacks durch die Anpressung stark beeinflussen. So ist nach der Auswahl eines geeigneten BPP-Materials ein Anstieg des Kontaktwiderstandes vor allem auf fehlenden Anpressdruck zurückzuführen [228]. Auf den Kontaktwiderstand zwischen BPP und GDL gehen laut [237] jedoch 59 % der gesamten Leistungsverluste zurück; und [218] stellt bei einer Vervierfachung des Kontaktwiderstands von 0,05 Ω/cm^2 auf 0,2 Ω/cm^2 eine Verdreifachung der Stackkosten fest. Ein zu geringer Anpressdruck ist auch mit der Gefahr der Leckagen innerhalb des Stacks und an die Umgebung verbunden. Ein überhöhter Anpressdruck kann sich wiederum negativ auf den Stack auswirken, da die GDL in das Flowfield gepresst wird und so lokal ein höherer Strömungswiderstand entsteht, wodurch keine homogene Versorgung der Zellen mit Reaktanden zu gewährleisten ist. Der geforderte Anpressdruck für die HT-PEFC-Stacks liegt in dieser Arbeit bei 4-8 N/mm^2 , und muss unabhängig von der Wärmeausdehnung sowohl im Montagezustand bei Raumtemperatur als auch im Betriebszustand bei Temperaturen bis 200 °C aufrecht erhalten werden. Da der Stofftransport in und aus dem Stack über die Endplatten realisiert wird, wird von den Endplatten die chemische Beständigkeit gegenüber allen Reaktanden und Prozessmedien sowie gegen Phosphorsäurerückstände (4-5% H_3PO_4 in Wasserdampf) im Abgas gefordert. Die Anforderungen an die Gas- bzw. Wasserstoffpermeabilität decken sich mit denen der BPPs. Da HT-PEFC-Stacks im Allgemeinen durch eine metallische Verrohrung mit dem System verbunden werden,

muss, um einen Kurzschluss zu vermeiden, mindestens eine der zwei Endplatten des Stacks isoliert sein. Darüber hinaus sollte die Endplatte möglichst einfach herstell- und montierbar sein. Die Tabelle 4-6 fasst die Anforderungen, denen eine Endplatte genügen muss, zusammen, teilt ihnen eine Art (Vorgabe, Ziel, oder fakultative Forderung) zu und versieht sie mit einer Priorität.

Tabelle 4-6: Anforderungen Endplatte

Nr.	Anforderung	Wert, Definition	Art	Priorität	Bemerkung
1	Chemische Beständigkeit	Reformat, Luft, H ₃ PO ₄ , Wärmeträgermedium, Reaktionszwischenprodukte	V	+	
3	Temperaturbeständigkeit	RT-200 °C	V	++	
4	Wasserstoffpermeabilität	<2*10 ⁻⁶ cm ³ /(s cm ²)	V	++	[203]
5	Gaspermeabilität	<10 ⁻⁴ cm ³ /(s cm ²)	V	+	[212], [199]
6	Kühlmedienpermeabilität	Technisch dicht	V	+	
7	Lebensdauer	5000 h -10.000 h + Stillstandszeiten	V	+	
8	Flächenpressung	4-8 N/mm ²	V	+	
9	Elektrischer Leitfähigkeit	Mindestens einseitig isoliert	F	+	
11	Montage	Einfach	Z	0	
12	Kosten	Einfach kommerziell preiswerterhältlich	Z	+	

4.4.2 Konzepte

In der Abbildung 4-20 sind einige Gestaltungsvarianten der Endplatten aufgeführt. Die homogene Flächenpressung ergibt sich dabei aus einem Zusammenspiel von Endplatte und ihrer Verspannung.

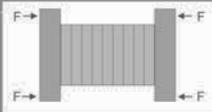
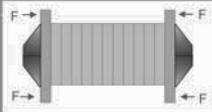
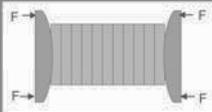
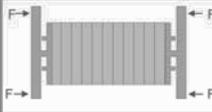
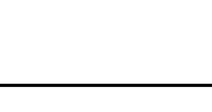
Bauteil	Endplatten-konzepte	Art der Verspann-vorrichtung	Hilfsmittel	Skizzen
Endplatten und Verspann-vorrichtung	Ebene Platte			
	Verrippte Platte	Zugstangen/ Zuganker	Tellerfedern, Muttern, Unterlegscheiben	
	Bänder		Führungsvorrichtung, Ratschen, Spanner u.ä.	
	Ballierte Platte			
	Stempel			

Abbildung 4-20: Endplattenkonzepte

Das einfachste Endplattenkonzept besteht aus einer ebenen Platte, an der die Anschlüsse für die Reaktanden und Prozessmedien angebracht sind. Daraus hat sich die verrippte Endplatte entwickelt. Die Rippen dienen hier entweder zur Gewichtsreduzierung bei gleichbleibender Plattensteifigkeit oder zur Erhöhung der Plattensteifigkeit. Hier ist zu beachten, dass sich durch die Rippenstruktur auch die wärmeübertragende Fläche des Stacks stark erhöht. Mithilfe der ballierten Platte soll insbesondere bei großen aktiven Flächen der Anpressdruck auf die GDL homogenisiert werden, indem die Ballierung die Krümmung der Bipolarplatten ausgleicht. Auch die Endplatte „Stempel“ zielt darauf ab, die Kräfte nicht nur über den Rand, sondern auch über die Mitte der Platte zu leiten [238 S. 106]. Neben der ballierten Platte gehört sie zu den fertigungstechnisch aufwendigeren Konzepten. Über die in Abbildung 4-20 vorgestellten Konzepte hinaus gibt es auch Ansätze, den Druck hydrostatisch über einen Hohlraum in der Platte aufzubringen. Bei dieser Variante ist die Reaktandenführung durch die Endplatte nicht mehr möglich.

Die einfachste Methode des Verspannens stellen Zuganker oder Zugstangen dar, die entweder durch die Zellkomponenten oder außen an ihnen vorbeigeführt werden können. Bei Kontakt mit den Zellen müssen sie elektrisch isoliert werden, um einen Kurzschluss zu vermeiden. Darüber hinaus können auch Zugbänder oder diverse Klemmvorrichtungen genutzt werden. Je nach gewählter Methode werden zum Verspannen verschiedene Hilfsmittel wie Muttern, Unterlegscheiben und Tellerfedern bzw. Bandspanner und Führungshilfen für Zugbänder benötigt. Die Tellerfedern müssen die im Vergleich zu graphitischen und polymeren Materialien höhere Wärmeausdehnung der metallischen Zugstangen im Betriebszustand ausgleichen. Gegenüber dem Verspannen mit metallischen Bändern haben Zugstangen den Vorteil, die Bauteile fest zu positionieren, sodass dazu keine weiteren Positionierungshilfen notwendig sind.

Als Material für die Endplatten hat sich aufgrund der hohen Belastungen vor allem Stahl als Werkstoff etabliert. Alternativ dazu können auch leichtere Metalllegierungen, beispielsweise auf Aluminium- oder Titanbasis, sowie Faser-verbundstoffe wie Kohle- oder Glasfasermaterialien eingesetzt werden.

Um den konstruktiven Aufwand zur Stackverifizierung zu minimieren, wird in dieser Arbeit zunächst eine ebene bzw. verrippte Stahl-Platte mit Zugankern bevorzugt. Die Optimierung des Endplattendesigns erfolgt dann im Zuge der Designoptimierung im Anschluss an den „proof of concept“. Im Zuge dieser Redesignphase ist auch die Materialauswahl an die konkreten Bedürfnisse der Anwendung anzupassen.

4.5 Mögliche Stackkonzepte

Aus dem Zusammenspiel der in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Prozess- und Materialkonzepten der einzelnen Stackkomponenten ergeben sich verschiedene Möglichkeiten der Stackgestaltung. Diese Konzepte werden im Abschnitt 4.5.2 auf der Abstraktionsebene des HT-PEFC-Stacks ausgearbeitet und anschließend bewertet (Abschnitt 4.5.3). Auf Basis dieser Bewertung werden dann

die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu realisierenden Stackkonzepte ausgewählt.

4.5.1 Anforderungen

Die Anforderungen, die von den Stacks unabhängig von der konzeptionellen Umsetzung erfüllt werden müssen, sind in der Tabelle 4-7 zusammengefasst. So soll der Stack im drucklosen Betrieb bei 160 – 200 °C mit Reformat und Luft die elektrische Leistung von 5 kW liefern. Die avisierte Lebensdauer beläuft sich zunächst auf 5000 h; mittelfristig sind jedoch über 10.000 h geplant. Die Alterung sollte dabei die von [74] für HT-PEFC-MEAs in Einzelzellversuchen ermittelte Rate von 20 $\mu\text{V}/\text{h}$ nicht wesentlich überschreiten. Wie die Lebensdauer und die Alterung gehört auch die Leistungsdichte von 1 kW/l bzw. 1 kW/kg zu den Zielvorgaben an den Stack, wobei jedoch davon auszugehen ist, dass dieser Wert erst mittelfristig erreicht werden wird. Ziel dieser Arbeit ist es daher, hier zunächst die konzeptionelle Basis für weitere Entwicklungsschritte zu legen. Das Stackkonzept sollte nicht sensitiv auf den Wechsel der Gaszusammensetzung reagieren, damit die Möglichkeit, Reformat auch aus alternativen Kraftstoffen wie Biokraftstoffen zu gewinnen, genutzt werden kann. Dies unterstützt auch die Forderung nach vollständiger Systemkompatibilität. Die Systemkompatibilität geht an dieser Stelle über die reine Anschlussfähigkeit hinaus und beinhaltet auch Aspekte wie die Wärmeintegration und die Minimierung von Verlusten durch die Versorgungsperipherie wie Pumpen und Lüfter. Darüber hinaus sollte ein Stack einfach und schnell montierbar sein und die Zellzahl von 100 Zellen nicht überschreiten, da sowohl die Anzahl der Teile als auch die Montageschritte selbst bei hohem Qualitätsniveau die Ausbeute an fehlerfreien Stacks stark beeinflussen (Abschätzung siehe Anhang A 3.4).

Tabelle 4-7: Anforderungsliste Stack

Nr.	Anforderung	Wert, Definition	Art	Priorität	Bemerkung
1	Elektrische Leistung	5 kW	V	+	
2	Brenngas	Reformat	V	++	Tabelle 3-1
3	Oxidationsmittel	Luft (Umgebung)	V	++	
4	Betriebstemperaturbereich	160-200 °C	V	++	Abschnitt 4.1, 3.2.1.2
5	Betriebsdruck	atmosphärisch	V	+	
6	Wirkungsgrad (Spannung)	>40%	Z		„worst case“
7	Lebensdauer	5000 h-10.000 h	Z	+	
8	Leistungsdichte	1kW/l, 1kW/kg	Z	-	[28], [125]
9	Sensitivität gegenüber Gaszusammensetzung	< 1% CO: keine	Z	+	
10	Alterung	~20 $\mu\text{V}/\text{h}$	Z	0	
11	Montage	Einfach; schnell	Z	0	
12	Systemkompatibilität	vollständig	Z	+	

Weiterhin behalten natürlich auch die bereits im Zusammenhang mit den Komponenten diskutierten Forderungen für die folgenden Betrachtungen ihre Gültigkeit.

4.5.2 Entwicklung von Stackkonzepten

Neben der Auswahl der MEA bestimmen die Bipolarplatteneinheiten das Stackkonzept. Da die Möglichkeiten des Prozesskonzeptes der Bipolarplatte stark von der Fertigungstechnik und diese wiederum von der Materialwahl bestimmt werden, lassen sich auch die Stackkonzepte anhand der verwendeten BPP-Materialien einteilen. Dabei ergeben sich drei verschiedene Varianten: graphitisch, metallisch oder graphitisch-metallisch. Im Falle des graphitischen bzw. metallischen Konzeptes bestehen sowohl Reaktandenflowfield als auch Kühlstruktur aus Graphitkomposit bzw. metallischen Werkstoffen. Im Gegensatz dazu werden für das graphitisch-metallische Konzept ein graphitisches Reaktandenflowfield und ein metallisches Kühlflowfield eingesetzt.

Jede dieser Varianten bietet verschiedene konstruktive und fertigungstechnische Möglichkeiten im Hinblick auf die Flowfield- und Manifoldgestaltung, mit denen sich spezifische Vorteile wie beispielsweise einfacher Zusammenbau oder geringe Baugröße verbinden. So verfügt das rein graphitische Konzept über eine sehr gute chemische Beständigkeit. Allerdings ist aufgrund der mechanischen Eigenschaften die Baugrößenoptimierung dieses Konzeptes auf eine BPP von 1,8 mm (Restwandstärke 0,8 mm + Kanalhöhe 1 mm) begrenzt. Graphitkomposit bietet jedoch die Möglichkeit eines integrierten Kühlflowfields auf der Rückseite der Reaktandenplatte, dessen Prozesskonzept unabhängig vom Reaktandenflowfield gestaltet werden kann. Auch die Integration der Manifolds in die Bipolarplatteneinheit bietet sich im Hinblick auf eine kompakte Stackbauweise an. Die Dichtung des Stacks erfolgt MEA-seitig durch Flachdichtungen, während im Bereich des Kühlflowfields auch O-Ringe oder Klebstoffe [212] eingesetzt werden.

Der Einsatz von metallischen Bipolarplatteneinheiten lässt durch die geringen Plattendicken eine volumenoptimierte Stackbauweise bei hoher mechanischer Festigkeit zu. Allerdings sind die konstruktiven Freiheiten des Flowfelddesigns eingeschränkt, da sich bedingt durch die Herstellung beispielsweise per Tiefziehen das Reaktandenflowfield auf beiden BPP-Seiten ausbildet. Um diese Kanäle auch als Kühlflowfield nutzen zu können, muss das Flowfelddesign von Anode und Kathode so aufeinander abgestimmt werden, dass sich auch zwischen den Rückseiten der BPP eine durchgehende Kühlkanalstruktur bildet. Dabei muss nach einem Kompromiss zwischen homogener Reaktandenverteilung und gleichmäßiger Kühlmedienversorgung gesucht werden. Auch hier ist es sinnvoll, die Manifolds direkt in die Bipolarplatten zu integrieren. Zusätzlich zu losen Dichtungen lässt sich das Kühlflowfield auch stoffschlüssig durch Löten oder Schweißen abdichten. Derzeit ist die geforderte Korrosionsstabilität metallischer Platten nur mit Einschränkungen realisierbar, da selbst eine Vergoldung die Korrosionsstabilität nicht garantiert [239].

Im Falle der graphitischen Bipolarplatte in Verbindung mit einer metallischen Kühlstruktur wird die chemische Beständigkeit des Graphitkomposits mit den guten mechanischen Eigenschaften des Metalls kombiniert. Bei diesem Konzept ist auch die strikte Trennung von Kühlmedien und Reaktanden möglich, da die Dichtung der Kühlstruktur stoffschlüssig erfolgen kann und dieses Konzept sich konstruktiv sehr einfach mit externen Manifolds ausstatten lässt. Durch die strikte Abtrennung des Wärmedienkreislaufes kann somit eine Schädigung der MEA durch Wärmeträgeröl nicht nur im Betrieb, sondern auch während des Austausches einzelner Komponenten beispielsweise im Laborbetrieb ausgeschlossen werden. Darüber hinaus ermöglichen die externen Manifolds im Sinne der FMEA (Failure Mode and Effect Analysis) einen sehr sicheren Stackbetrieb, da das Auftreten eines Fehlers wie einer Leckage bei außen liegenden Manifolds sofort erkannt werden kann.

Die Stackkonzepte werden im Rahmen einer Fallstudie im Abschnitt 4.5.3 bewertet. Dabei wird für jedes Konzept eine typische Ausprägung angenommen. Die Tabelle 4-8 führt die Konzepte kurz auf.

Tabelle 4-8: Stackkonzepte

	Stackkonzept I	Stackkonzept II	Stackkonzept III
Bipolarplattenmaterial	Graphit	Metall	Graphit
Kühlplattenmaterial	Graphit	Metall	Metall
Teile der BPP-Einheit	2	2	3
Medien-Transport	Internes Reaktanden-Manifold Externes Kühlmedien-Manifold	Internes Reaktanden- und Kühlmedien-Manifold	Externes Reaktanden- und Kühlmedien-Manifold
Anzahl der Manifolds	3x Sammler 3x Verteiler	3x Sammler 3x Verteiler	4x Sammler 3x Verteiler
Manifoldmaterial	~BPP bzw. metallische Haube	~BPP	PI
Kühlmedium	Luft oder Wärmeträgeröl	Wärmeträgeröl	Wärmeträgeröl
Dichtung	Lose Dichtungen oder Stoffschlüssig (Kleben)	Lose Dichtungen oder Stoffschlüssig (Löten, Schweißen)	Lose Dichtungen oder Stoffschlüssig (Löten, Schweißen)
Elektrische Isolierung der Reaktandenräume	Membran/ Dichtung	Membran/ Dichtung	Membran/ Dichtung
Anordnung der Platten	bipolarer Stapel	bipolarer Stapel	bipolarer Stapel
Positionierung	Zuganker	Zuganker/ Stoffschluss	Zuganker/ Stoffschluss

Das graphitische „Stackkonzept I“ besteht aus einer zweiteiligen Bipolarplatteneinheit, der anodischen und kathodischen Bipolarplatte mit integriertem Kühlflowfield. Das Reaktandenflowfield lässt sich unabhängig vom Kühlflowfield durch eine große Anzahl an Kanälen auf die homogene Verteilung der Reaktanden abstimmen. Für das Kühlflowfield ist zur Minimierung der Druckverluste eine geringere Anzahl breiterer Kanäle vorgesehen. Die Reaktanden werden durch interne Manifolds verteilt, während die Kühlmedienzufuhr extern, beispielsweise durch eine metallische Haube, realisiert wird. Dazu stehen für jeden Reaktanden und das Kühlmedium jeweils ein Verteiler und ein Sammler zur Verfügung. Der

Stack kann durch lose Dichtungen oder Verklebungen abgedichtet werden. Als Kühlmedium kann auch Luft verwendet werden, falls die Anwendung dies erfordert.

Als Stackkonzept II wird ein rein metallisches Konzept bezeichnet, dass in seiner Umsetzung weitestgehend dem Stackkonzept I entspricht. Allerdings ist hier die Gestaltung der Reaktandenkanalgeometrie mit der der Kühlkanäle verbunden und besteht daher nur aus einer mittleren Anzahl an definierten Kanälen. Die Dichtung des Stacks ist an geeigneten Stellen zusätzlich auch durch Löten oder Schweißen realisierbar.

Das Stackkonzept III führt das in [77] vorgestellte Konzept weiter und setzt sich aus einer graphitischen Platte für die Anode bzw. die Kathode und einer metallischen Kühleinheit zusammen. Dadurch kann die Gestaltung der Reaktanden- bzw. Kühlflowfields unabhängig voneinander vorgenommen werden. Die Funktion der Bipolarplatte ist strikt auf die Reaktandenverteilung über der aktiven Fläche beschränkt. Die Manifolds für die Reaktanden und Kühlmedien verlaufen extern zwischen den stoffschlüssig abgedichteten Kühlplatten. Dabei sind die Verteiler und Sammler des Wärmeträgeröls an der Unterseite des Stacks angebracht, sodass auch im Falle der Leckage kein Kontakt mit den Zellen entsteht. Auch der Spannungsabgriff wird über die Kühlplatte realisiert.

Auf Grundlage der vorgestellten Ausprägungen findet im nächsten Abschnitt eine detaillierte Bewertung der Stackkonzepte statt.

4.5.3 Bewertung der Stackkonzepte

Um zu beurteilen, inwieweit die Stackkonzepte die an einen HT-PEFC-Stack gestellten Aufgaben erfüllen, müssen ihre Möglichkeiten mit den Anforderungen abgeglichen werden. Dazu werden die Forderungen in zwölf Bewertungskriterien unterteilt:

- 1) *Korrosion* zur Beurteilung des Kontaktwiderstandes,
 - 2) *Lebensdauer* zur Beurteilung der Fähigkeit, die gewünschten Betriebs- und Stillstandzeiten zu erreichen,
 - 3) *Trennung der Reaktanden* zur Beurteilung der Gefahr des Auftretens von Querundichtigkeiten zwischen den Reaktanden,
 - 4) *Dichtheit hinsichtlich Wasserstoff* gegenüber der Umgebung zur Beurteilung der Möglichkeit des Luftübertrittes in die Stackumgebung und der dadurch entstehenden Gefährdung sowie der Unterversorgung der Zellen,
 - 5) *Dichtheit hinsichtlich Luft* gegenüber der Umgebung zur Beurteilung der Möglichkeit des Wasserstoffübertrittes in die Stackumgebung und der damit verbundenen Unterversorgung der Zellen,
 - 6) *Dichtheit hinsichtlich Wärmeträgermedium* zur Beurteilung der Gefahr durch Wärmeträgeröl sowohl für die Stackumgebung als auch für die MEA,
-

-
- 7) *Wärmemanagement* zur Beurteilung der Homogenität und Flexibilität des Wärmemanagements,
 - 8) *Komplexität des Zusammenbaues* zur Beurteilung der Montierbarkeit (inklusive der Fehlerhäufigkeit)
 - 9) *Möglichkeit des Komponentenaustausches* zur Beurteilung der Reaktions-Flexibilität auf Ausfälle einzelner Zellen ,
 - 10) *Fertigungsfehler* zur Beurteilung der Wahrscheinlichkeit des Auftretens von Fertigungsfehlern,
 - 11) *Masse und Volumen des Stacks* zur Beurteilung der Stackmasse,
 - 12) *Kosten* zur Beurteilung der Material-, Fertigungs-, Montage- und Betriebskosten.

Um die Kriterien nach ihren Auswirkungen auf den Stack zu gewichten, wird ein paarweiser Vergleich durchgeführt. Dabei wird durch den Gewichtungsfaktor 2 eine höhere, durch 1 gleiche bzw. durch 0 geringere Bedeutung gezeigt. Aus der Addition der Gewichtungsfaktoren ergeben sich die Einzelsummen und somit die Bedeutung der Bewertungskriterien. Der Gewichtungsfaktor wird dann aus dem Quotienten aus dieser Einzelsumme und der Gesamtsumme gebildet. Die Gewichtung und ihre Ermittlung sind im oberen Teil der Abbildung 4-21 zu sehen (siehe auch Anhang A 3.7). Mit neunzehn, achtzehn und siebzehn Punkten erhalten die sicherheits- und funktionsrelevanten Bewertungskriterien Wasserstoffdichtheit gegenüber der Umgebung, Trennung der Reaktanden, Wärmeträgermediendichtheit sowie die Korrosion die höchsten Wertungen. Damit liegt der Fokus der Bewertung auf sicherem Betrieb und geforderter Lebensdauer. Erst danach folgen fertigungstechnische, Kosten- und Massen Aspekte mit acht bzw. neun Bewertungspunkten. Die Flexibilität des Wärmemanagements, die Möglichkeit des Komponentenaustausches und die Komplexität des Zusammenbaus haben in dieser Bewertung keine hohe Priorität. Diese Priorisierung entspricht dem Grad der Technologiereife, da sich an die Erstellung eines sicheren langlebigen Stackkonzeptes zwangsläufig eine Optimierung der Fertigungstechnik, der Masse sowie der Kosten anschließen wird, um die Technologie im Markt platzieren zu können.

Der Grad der Erfüllung der einzelnen Bewertungskriterien durch das jeweilige Stackkonzept ist ebenfalls durch Zahlenwerte beschrieben: 4-sehr gut, 3-gut, 2-befriedigend, 1-ausreichend und 0-mangelhaft. Diese Werte werden mit der Gewichtung des jeweiligen Kriteriums multipliziert und für jedes Konzept aufaddiert. Eine Ausnahme bildet dabei das luftgekühlte Konzept I, da vom Kühlmedium Luft eine weitaus geringere Gefährdung ausgeht und somit das Kriterium der Dichtheit des Wärmeträgermediums seine Bedeutung für den Stackbetrieb verliert und nicht mitbewertet wurde.

Sowohl die luft- als auch die ölgekühlte Variante des Konzeptes I sowie das Konzept III wurden mit über 70 % mit gut bewertet. Das metallische Konzept II hingegen schneidet aufgrund der schlechten Korrosionseigenschaften und

Lebensdauerprognose nur mit einem befriedigenden Ergebnis ab. Die Unterschiede zwischen dem ölgekühlten Konzept I und Konzept III sind gering; sie zeigen sich in der besseren Korrosionsbeständigkeit des Graphitkomposits und der guten Kühlmediendichtheit einer metallischen Kühlplatte. Das Konzept III erfordert einen relativ komplexen Zusammenbau, ermöglicht jedoch auch den leichten Komponentenaustausch.

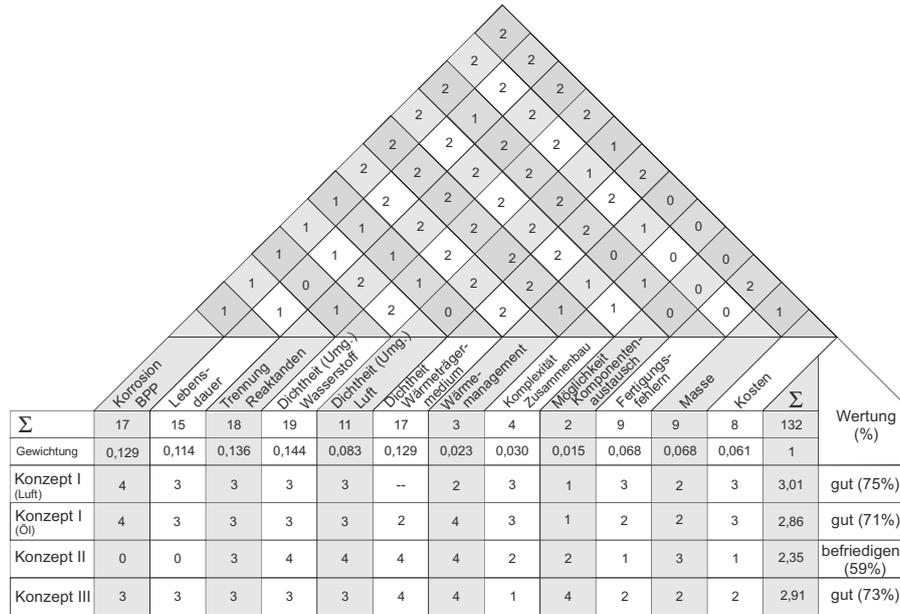


Abbildung 4-21: Konzeptbewertung

Aufgrund der guten Bewertungsergebnisse kommen sowohl das Stackkonzept I als auch III zur Realisierung in Frage und werden im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen in Laborversuchen getestet.

5 Auslegung und Fertigung der Stack-Komponenten

Nachdem die mathematischen Grundlagen zur Auslegung der Bipolarplatteneinheit inklusive der Manifolds erläutert wurden (Abschnitt 5.1.1 bis 5.1.3), wird die konstruktive sowie die fertigungstechnische Umsetzung der BPP in den Abschnitten 5.2 und 5.2.3 vorgestellt. Im Anschluss an die Auslegung der Endplatte (Abschnitt 5.3) werden die jeweiligen konstruktiven Lösungen der Stackkonzepte I und III erläutert (Abschnitt 5.4).

5.1 Modell zur Auslegung der Bipolarplatteneinheit

Für die Auslegung lässt sich die Bipolarplatteneinheit in die Funktionseinheiten Reaktandenflowfield, Kühlmedienflowfield und Manifold einteilen. Diese Unterscheidung ist unabhängig vom gewählten Grad der Integration der einzelnen Funktionen in die Bipolarplatte, die erst bei der konstruktiven Lösung beachtet werden muss. Im Gegensatz dazu müssen Konstruktion und Fertigungstechnik auf einander abgestimmt werden.

5.1.1 Reaktandenflowfield

Zur Berechnung der Kanalgeometrie muss zunächst der jeweilige Reaktandenstrom der Anode bzw. Kathode ermittelt werden. Bei bekanntem Strom I ergibt sich der für die Reaktion benötigte Wasserstoff-Stoffmengenstrom $\dot{n}_{\text{H}_2, \text{ideal}}$ aus dem Faraday'schen Gesetz:

$$\dot{n}_{\text{H}_2, \text{ideal}} = \frac{I}{z_{\text{H}_2} \cdot F} \quad 5-1$$

In der Gleichung 5-1 bezeichnet z die Anzahl der pro Formelumsatz übertragenen Elektronen und F die Faradaykonstante (96485,34 As/mol). Durch die Multiplikation des Stoffmengenstromes mit dem Molekulargewicht ergibt sich der Massenstrom $\dot{m}_{\text{H}_2, \text{ideal}}$. Daraus kann unter Berücksichtigung der jeweiligen Betriebsbedingungen und des gewählten stöchiometrischen Faktors v_{H_2} mithilfe der Dichte ρ_{H_2} der Wasserstoffvolumenstrom \dot{V}_{H_2} berechnet werden.

$$\dot{V}_{\text{H}_2} = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2, \text{ideal}} \cdot M_{\text{H}_2}}{\rho_{\text{H}_2}} \cdot v_{\text{H}_2} = \frac{\dot{m}_{\text{H}_2, \text{ideal}}}{\rho_{\text{H}_2}} \cdot v_{\text{H}_2} \quad 5-2$$

Da die Anode mit Reformat betrieben wird, muss der Wasserstoffvolumenstrom noch gemäß der Reformatzusammensetzung (siehe Tabelle 3-1 S. 22) in den Reformatvolumenstrom umgerechnet werden.

Die an der Kathode zum Ablauf der Reaktion benötigte Sauerstoffmenge entspricht gemäß der Stöchiometrie (Vergleich Formel 2-3 S. 6) der Hälfte des Wasserstoff-Stoffmengenstroms. Der Sauerstoffvolumenstrom berechnet sich dann mit den entsprechenden Stoffwerten des Sauerstoffes analog zu dem Wasserstoffvolumenstrom (Gleichung 5-2). Der an der Kathode genutzte

Luftvolumenstrom wird entsprechend des Sauerstoffvolumenanteils in der Luft von 20,9 % aus dem Sauerstoffvolumenstrom und der Multiplikation mit der Luftzahl ermittelt.

Nach der Auswahl der Geometrie der aktiven Fläche muss eine Kanalstruktur gefunden werden, die die berechnete Menge an Reaktanden möglichst gleichmäßig über die gesamte aktive Fläche verteilt. Dazu müssen die Kanäle über der gesamten aktiven Fläche verteilt werden, sodass keine Toträume entstehen. Eine schematische Darstellung eines gleichmäßig verteilten 3-fachen Mäander-Flowfields zeigt die Abbildung 5-1.

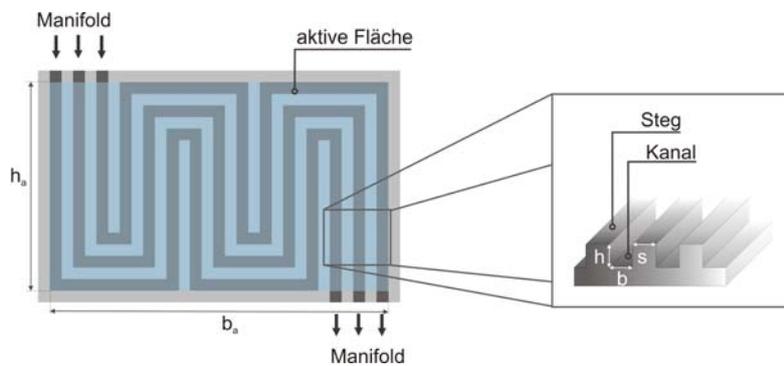


Abbildung 5-1: Skizze des Flowfielddesigns (Umsetzung mit abgerundeten Kanälen)

Wie in der Abbildung 5-1 dargestellt bezeichnen h_a und b_a die Höhe und Breite der aktiven Fläche, während h , s und b die Kanalhöhe sowie die Steg- und Kanalbreite kennzeichnen. Die aktive Fläche A_a entspricht dem Produkt aus der Kanalanzahl N_k und der Länge der Kanäle l_k multipliziert mit der Summe aus Steg- und Kanalbreite (siehe Gleichung 5-3).

$$A_a = N_k \cdot l_k \cdot (s + b) = b_a \cdot h_a \quad 5-3$$

Daraus kann bei bekannter aktiver Fläche die Länge eines Kanals in Abhängigkeit von der Kanal- und Steggeometrie berechnet werden. Um bei einer Geometrievariation der Kanäle nur solche Kombinationen aus Kanal- und Stegbreiten zu erhalten, die der vorgegebenen Geometrie der aktiven Fläche entsprechen, muss bei z-förmiger Kanalführung die Anzahl an Schleifen der Mäander gerade sein. Die Anzahl der Schleifen ergibt sich aus:

$$N_s = \frac{b_a + 2 \cdot b_s}{2 \cdot N_k \cdot (b_s + b_k)} \quad 5-4$$

Für die Geometrievariation der Kanalgeometrie wird ein VBA-Excel-Makro erstellt, das bei gegebener aktiver Fläche die Kanal- und Stegbreite sowie das Verhältnis von Kanal zu Stegbreite und die Kanalhöhe in vorgegebenen Bereichen variiert. Dabei werden nur solche Ergebnisse beachtet, die eine gerade Anzahl an Schleifen vorsehen.

Nachdem die Reaktandenmenge und die Kanalgeometrie festgelegt sind, kann der Druckverlust Δp der Zelle berechnet werden:

$$\Delta p = \frac{\varphi_{\text{Rkt}}}{2} \cdot v_k^2 \cdot \left(\zeta_R \cdot \frac{l_k}{d_{\text{hyd}}} + \zeta_U \cdot N_U \right) \quad 5-5$$

Die entsprechenden Stoffwerte der Reaktanden sind im Anhang A 4.1 aufgeführt. Die Strömungsgeschwindigkeit v ergibt sich aus dem Quotienten von Volumenstrom und dem Strömungsquerschnitt, der dem Produkt aus Kanalanzahl, Kanalhöhe und -breite entspricht. Zur Berechnung der Widerstandzahl ζ_R muss anhand der Reynoldszahl Re zwischen laminaren und turbulenten Strömungen unterschieden werden. Dazu wird die Reynoldszahl mithilfe des hydraulischen Durchmessers d_{hyd} und der kinematischen Viskosität ν ermittelt. Der hydraulische Durchmesser entspricht dabei dem Quotienten aus dem vierfachen des Querschnittes und dem Umfang des Kanals. Die Widerstandzahl folgt dann aus den Gleichungen 5-6 für laminare und 5-7 nach Blasius für turbulente [248 S. B 50] Strömungen:

$$\text{laminar:} \quad Re = \frac{v_k \cdot d_{\text{hyd}}}{\nu} < 2320 \quad \zeta_R = \rho \cdot \frac{64}{Re} \quad 5-6$$

$$\text{turbulent:} \quad 2320 < Re < 10^5 \quad \zeta_R = 0,3164 \cdot Re \quad 5-7$$

Der Beiwert ρ für rechteckige Kanalquerschnitte ergibt sich abhängig von der Kanalhöhe und -breite nach polynomischer Regression der Werte aus [248 S. B 51] zu:

$$\rho = -0,7067 \times \left(\frac{h_k}{b_k} \right)^3 + 1,9495 \times \left(\frac{h_k}{b_k} \right)^2 - 1,8573 \times \left(\frac{h_k}{b_k} \right) + 1,4999 \quad 5-8$$

Der zweite Widerstandsterm der Gleichung 5-5 beschreibt die Umlenkverluste durch die mäanderförmige Strömungsführung, die an jedem Kreisbogen (90 °) entstehen [248 S. B 52]:

$$\zeta_U = 1,6 \cdot \frac{h_k}{b_k} \quad 5-9$$

Die Anzahl der Umlenkungen ergibt sich aus der Schleifenanzahl (siehe Gleichung 5-4):

$$N_U = 4 \cdot N_S \quad 5-10$$

Für die Berechnung des Druckverlustes können die Veränderung der Gaszusammensetzung und eventuell auftretende Gaspermeation durch die Membran (siehe Abschnitt 2.2.3) vernachlässigt werden, da die Volumenänderung der Reaktandengase die Reaktion aufgrund des Gebrauchs von Reformate und Luft gering ausfallen und die Gaspermeation durch die Membran gering ist.

5.1.2 Kühlflowfield

Um eine möglichst homogene Temperaturverteilung über der Zellfläche zu realisieren, entspricht auch im Falle des Kühlflowfeldes die Kühlfläche der aktiven Fläche. Die Kanäle können dabei analog zu der in Abschnitt 5.1.1 vorgestellten Vorgehensweise verteilt werden. Dazu sind in die Gleichungen 5-3 bis 5-10 die entsprechenden Stoffwerte des Kühlmediums einzusetzen. Für den Fall einer geraden Kanalstruktur als Kühlflowfield muss $N_U = 0$ gesetzt werden.

Der zur Auslegung der Kanalgeometrie notwendige Kühlmedienstrom kann aus der im Betriebszustand anfallenden Reaktionswärme $\dot{Q}_{\text{Reaktion}}$ ermittelt werden. Dabei wird aufgrund der Betriebstemperaturen oberhalb von 140 °C davon ausgegangen, dass keine Kondensation auftritt. Somit gilt folgender Zusammenhang zwischen der Reaktionswärme $\dot{Q}_{\text{Reaktion}}$, der Konvektionswärme $\dot{Q}_{\text{Konvektion}}$, der elektrischen Leistung P_{el} und der eingetragenen bzw. ausgetragenen Enthalpie H_{ein} bzw. H_{aus} :

$$\dot{Q}_{\text{Reaktion}} - \dot{Q}_{\text{Konvektion}} - P_{\text{el}} - H_{\text{aus}} + H_{\text{ein}} = 0 \quad 5-11$$

Für die Reaktionswärme gilt folgender Zusammenhang:

$$\dot{Q}_{\text{Reaktion}} = N_z \cdot I \cdot (E_0 - E) \quad 5-12$$

Die anfallende Reaktionswärme lässt sich also abhängig von der Anzahl der Zellen N_z , der reversiblen Ruheklemmspannung E_0 ($\sim 1,229$ V), dem Strom I und der Betriebsspannung E berechnen. Für die folgende Betrachtung wird davon ausgegangen, dass die anfallende Reaktionswärme vollständig durch das Kühlmedium abzuführen ist (siehe Abbildung 5-2), und somit gilt: $\dot{Q}_{\text{Reaktion}} = \dot{Q}_{\text{Aus}}$.

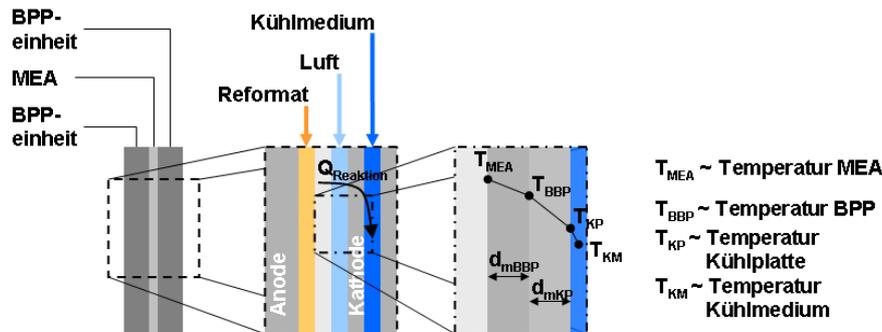


Abbildung 5-2: Skizze des Temperaturverlaufs

Der zur Kühlung des gesamten Stacks benötigte Kühlmedienmassenstrom \dot{m}_{KM} ergibt sich aus Gleichung 5-13 [58 S. A 21]:

$$\dot{Q}_{\text{Aus}} = \dot{m}_{\text{KM}} \cdot c_{\text{pKM}} \cdot \Delta T \quad 5-13$$

Die Temperaturdifferenz zwischen dem Kühlmedieneingang und –ausgang entspricht ΔT und c_{pKM} bezeichnet die Wärmekapazität des Kühlmediums.

Die mittlere Temperaturdifferenz ΔT_{KP-KM} zwischen dem Kühlmedium und der Kühlkanalwand kann durch Umstellen der Gleichung 5-14 ermittelt werden [58 A 5].

$$\dot{Q}_{Aus} = \alpha \cdot A_{kkQ} \cdot \Delta T_{KP-KM} \quad 5-14$$

Im Falle einer externen Kühlplatte entspricht die Temperatur der Kühlkanalwand der Kühlplattentemperatur T_{KP} , während sie bei einem in die BPP integrierten Flowfield der BPP-Temperatur T_{BPP} entspricht (Vergleich Abbildung 5-2). Die Wärme übertragende Fläche des gesamten Stacks A_{kkQ} kann aus der Multiplikation des Kühlkanalumfangs, der Kühlkanallänge, der Kühlkanalanzahl und der Zellanzahl berechnet werden. Der Wärmeübertragungskoeffizient α ergibt sich aus der Nußeltzahl, der Wärmeleitfähigkeit λ und dem hydraulischen Durchmesser des Kühlkanals d_{kk_hyd} :

$$Nu = \frac{\alpha \cdot d_{kk_hyd}}{\lambda} \quad 5-15$$

Sowohl für laminare als auch für turbulente Strömungen kann die Nußeltzahl bestimmt werden. Die Reynoldszahl kann wie im Abschnitt 5.1.1 vorgestellt mit den entsprechenden Stoffdaten des Kühlmediums berechnet werden. Die Nußeltzahl ergibt sich bei $Re < 2320$ zu Gleichung 5-16 [248 S. D30]. Für den turbulenten Fall gilt für $0,5 < Pr < 1,5$ die Gleichung 5-17 [58 A 7]. Die Prandtlzahl Pr entspricht dem Quotienten aus kinematischer Viskosität und der Temperaturleitfähigkeit. Die Pecletzahl Pe (siehe Gleichung 5-16) ergibt sich aus der Multiplikation der Reynoldszahl mit der Prandtlzahl.

$$\text{laminar: } Nu = \frac{3,657}{\tanh\left(2,264 \cdot X^{1/3} + 1,7 \cdot X^{2/3}\right)} + \frac{0,0499}{X} \cdot \tanh X \quad X = \frac{l_{kk}}{d_{h_kk} \cdot Pe} \quad 5-16$$

$$\text{turbulent: } Nu = 0,00214 \cdot (Re^{0,8} - 100) \cdot \left(1 + \left(\frac{d}{l_{kk}}\right)^{2/3}\right) \quad 5-17$$

Durch Vernachlässigung der hydrodynamischen Einlaufänge fallen die ermittelten Nußeltzahlen etwas geringer aus als bei einer exakten Simulation der Strömungswerte. Der dadurch entstehende Fehler bei der Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten (Gleichung 5-15) liegt unter 5 % und wird im Folgenden vernachlässigt.

Der weitere Temperaturverlauf von der Kühlplatten- bzw. Bipolarplattentemperatur bis zur MEA-Temperatur (siehe Abbildung 5-2) kann mithilfe der stoffspezifischen Wärmeleitfähigkeit λ und der Wanddicke x berechnet werden:

$$\dot{Q}_{Aus} = -\lambda \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{x} \quad 5-18$$

Da sowohl die Kühlplatte als auch die Bipolarplatte durch ihre Kanalstruktur unterschiedliche Dicken besitzt, wird eine mittlere Wanddicke d_{mKP} bzw. d_{mBPP} gebildet.

Bei der bisherigen Betrachtung wurde der Einfluss der Reaktanden nicht berücksichtigt. Der Wärmeaustrag durch die Reaktanden senkt die durch das Kühlmedium auszutragende Wärmemenge:

$$\dot{Q}_{Aus} = \dot{Q}_{Reaktion} - \dot{Q}_{Reformat} - \dot{Q}_{Luft} \quad 5-19$$

Um die durch die Reaktanden ausgetragene Wärmemenge zu bestimmen ist ein iteratives Vorgehen notwendig, das in Form eines Flussdiagramms in Abbildung 5-3 dargestellt ist. Die Reaktandentemperatur sowie ein anfänglicher Temperaturgradient werden vorgegeben, woraus sich der Startwert der Reaktandenausgangstemperatur ergibt. Die MEA-Temperatur entspricht der Wandtemperatur der sich an die MEA anschließenden Seite der Bipolarplatte $T_{BPPMEAs\ddot{e}ite}$. Die Berechnung der Nußeltzahl stützt sich auf [58 S. Ga 3.1].

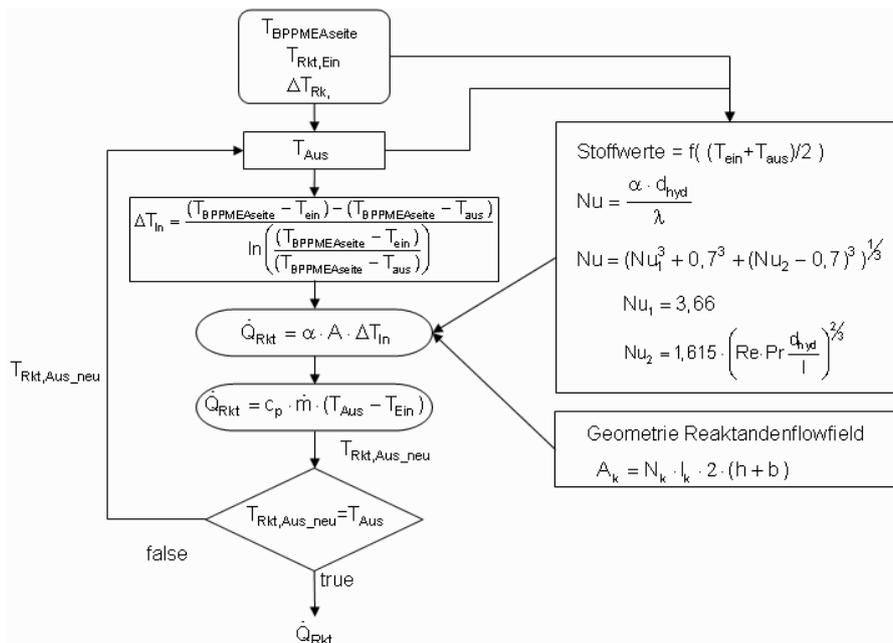


Abbildung 5-3: Ermittlung der durch die Reaktanden ausgetragenen Wärmemenge

Um auch den Einfluss der freien Konvektion [58 Fa 1 ff] und der Wärmeabstrahlung [58 S. Ka 1 ff]. abzuschätzen, können die Gleichungen 5-20 und 5-21 genutzt werden:

$$\dot{Q}_{Konvektion} = \alpha \cdot A \cdot (T_{Isolierung} - T_{Umgebung}) \quad 5-20$$

$$\dot{Q}_{Strahlung} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot A \cdot (T_{Isolierung}^4 - T_{Umgebung}^4) \quad 5-21$$

Der in der Gleichung 5-20 genutzte Wärmeübergangskoeffizient ist eine Funktion der Nußeltzahl, die sich aus der Grashofzahl und der Prandtlzahl [58 S. Fa 1 ff]. ermitteln lässt. Der Wärmeübergangskoeffizient nimmt für die Variation der Oberflächentemperatur der Isolierung zwischen Umgebungstemperatur und Stacktemperatur Werte zwischen zwei und fünf an. Die Oberfläche des Stacks wird als grauer Strahler angesehen, daher wird der Strahlungskoeffizient eines schwarzen Strahlers σ durch die Emissionszahl ε ergänzt. Sowohl in Gleichung 5-20 als auch in Gleichung 5-21 ist die Temperatur der Umgebung als auch die der Isolierung zu beachten.

In der Abbildung 5-4 sind die verschiedenen auszutragenden Wärmemengen für einen isolierten bzw. unisolierten Stack mit einer elektrischen Leitung von 5 kW im Auslegungspunkt von 500 mV bei 160 °C dargestellt. Für die Berechnung wurde für den isolierten Stack eine Temperatur der Isolierung von 40 °C angenommen, während die Oberflächentemperatur des unisolierte Stack auf 160 °C festgelegt wird.

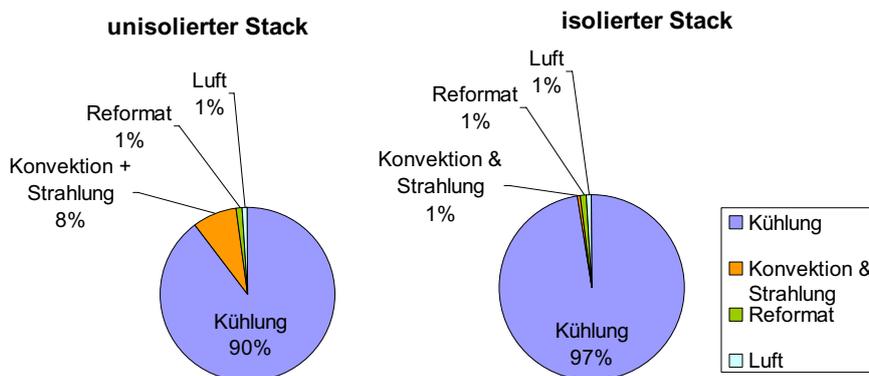


Abbildung 5-4: Anteil der Wärmemengen an der auszutragenden Wärmemenge von 7,5 kW bei einem isolierten bzw. unisolierten Stack im Betrieb bei 160 °C bei 500 mV

Unter Vernachlässigung der durch die Reaktanden bzw. über Konvektion und Strahlung ausgetragenen Wärmemenge, wird für die Berechnungen vom vollständigen Wärmeaustag über das Kühlmedium ausgegangen. Für den isolierten Stack liegt die Abweichung dieser Berechnungen zum Ergebnis der exakteren Simulation bei 3 %. Die Differenz zwischen den Ergebnissen des unisolierten Stacks ist mit 10 % deutlich größer. Im Gegensatz zum unisolierten Stack ist für den isolierten Stack somit die Vereinfachung durch die Annahme, dass die gesamte anfallende Wärme durch das Kühlmedium ausgetragen wird, zulässig.

Da die Kühlmedien nicht elektrisch leitfähig sind, ist auch die durch Kühlkanäle bedeckte Fläche nicht leitfähig. Somit kann der Strom nur durch die Stege des Kühlflowfields fließen. Um dem Verlust aufgrund der Kühlflowfeldgeometrie zu bestimmen, wird Gleichung 5-22 verwendet.

$$P_{\text{Verlust,el}} = R \cdot I^2$$

$$R = \frac{\varphi \cdot d}{A_{\text{Leitend}}} \quad 5-22$$

Der elektrische Widerstand R ergibt sich aus dem spezifischen elektrischen Widerstand des Materials, der Leitungslänge d und der leitenden Fläche. Die Leitungslänge kann aus der jeweiligen Plattendicke entsprechend dem Verhältnis von leitender zu elektrisch isolierter Fläche gemittelt werden. Die Verluste liegen bei etwa 0,01 % der elektrischen Zelleistung.

5.1.3 Manifolds

Nachdem sowohl die Volumenströme als auch die Druckverluste über dem Reaktanden- und Kühlflowfield einer Zelle bekannt sind, kann nun auch die Medienverteilung im Stack ausgelegt werden. Verschiedene mögliche Varianten zur Anordnung der Verteiler- und Sammlermanifolds sind in Abbildung 5-5 dargestellt.

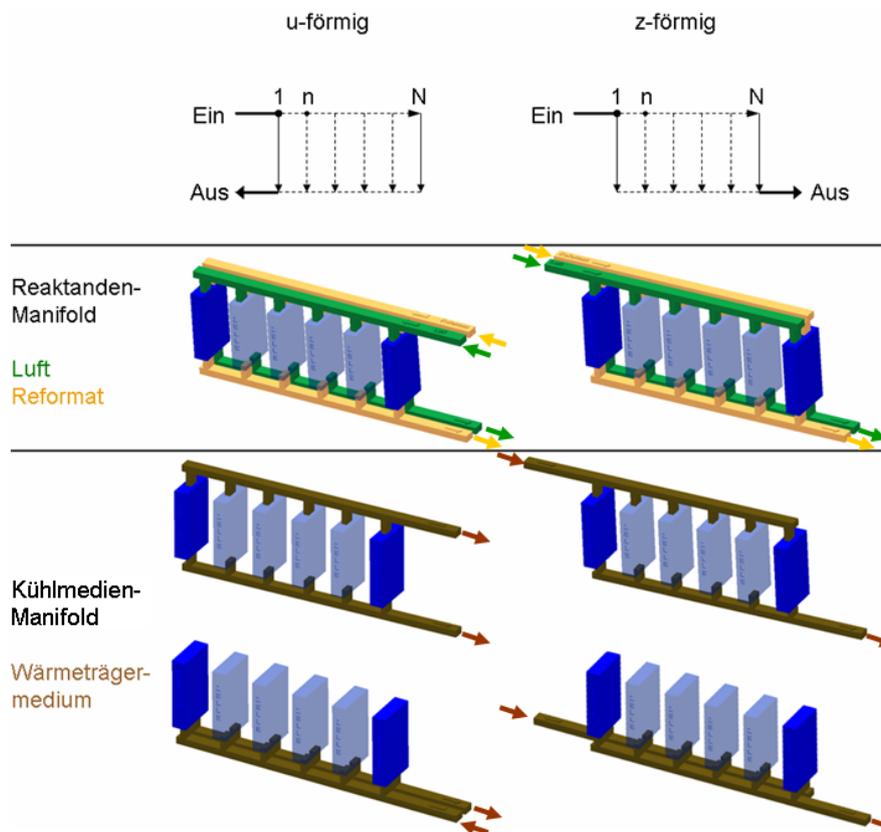


Abbildung 5-5: Manifold mit z-förmiger und u-förmiger Strömungsführung

Generell ist bei den Reaktanden zwischen u- und z-förmiger Strömungsführung zu unterscheiden. Im Falle der Kühlmedienströmung kann zusätzlich dazu die Position der Manifolds wie in der Abbildung 5-5 gezeigt variiert werden.

Die Manifolds sollen eine möglichst homogene Medienverteilung über den gesamten Stack ermöglichen. Da die Manifolds über die Zellen miteinander verbunden sind, beeinflussen sowohl der Druckverlust der Zellen als auch der der

Manifolds die Medienverteilung im Stack. Die Manifoldgeometrie kann im Hinblick auf die gleichmäßige Volumenstromverteilung anhand der orts aufgelösten Differenz der statischen Drücke zwischen Verteiler- bzw. Sammlermanifold beurteilt werden [243 S. 86].

Unabhängig vom gewählten Manifoldkonzept entspricht die gesamte Druckdifferenz über den Stack der Differenz aus dem Druck am Ausgang und dem am Eingang. Sie besteht aus einem statischen und einem dynamischen Druckanteil:

$$\Delta p_{\text{Ges}} = p_{\text{Aus}} - p_{\text{Ein}} = p_{\text{stat}} + p_{\text{dyn}} \quad 5-23$$

Der gesamte Druckverlust über den Stack setzt sich aus dem Druckverlust der Zelle über dem Flowfield, dem Druckverlust durch Verzweigung bzw. Vereinigung sowie dem Druckverlust der Manifolds zusammen. Um die Gleichverteilung der Medien zu beurteilen, also den statischen Druckanteil orts aufgelöst im Manifold zu untersuchen, ist es notwendig die Manifoldverluste durch Stoß und Reibung zu ermitteln. Der Druckverlust im Manifold entspricht dabei der Summe der zwischen den einzelnen Zellen auftretenden Druckverluste inklusive der Druckverluste durch die Verzweigung in die bzw. aus der Zelle.

$$\Delta p_{\text{MF}} = \sum_{i=1}^N (p_{n+1} - p_n) \quad 5-24$$

Der Druckverlust des Manifolds zwischen der n-ten und der (n+1)-ten Zelle (Abbildung 5-5) setzt sich aus dem dynamischen Druck, dem Druckverlust durch Reibung und dem Druckverlust durch Stoß zusammen. Durch Einsetzen der Geschwindigkeiten sowie der entsprechenden Widerstandsbeiwerte in Gleichung 5-25 ergeben sich die Gleichungen 5-26 und 5-27. Die Indizes in den Gleichungen 5-26 und 5-27 bezeichnen die Zellen gemäß der Abbildung 5-5. Die Druckverluste durch die Verzweigung bzw. Vereinigung der Stoffwerte entsprechen dem Produkt aus der Strömungsgeschwindigkeit in der Zelle und dem entsprechenden Widerstandsbeiwert ζ_{ab} bzw. ζ_{zu} .

$$p_{n+1} - p_n = p_{\text{dyn}} + \Delta p_{\text{Stoß}} + \Delta p_{\text{R}} \quad 5-25$$

$$\begin{array}{l} \text{Verteiler z- \& u-förmig;} \\ \text{Sammler z-förmig} \end{array} \quad p_{n+1} - p_n = \frac{\rho}{2} \cdot v_n^2 - \frac{\rho}{2} \cdot v_{n+1}^2 - \zeta_{\text{MF}} \cdot \frac{\rho}{2} \cdot v_n^2 - \zeta_{\text{R}} \cdot \frac{\rho}{2} \cdot v_n^2 \quad 5-26$$

$$\text{Sammler u-förmig} \quad p_{n-1} - p_n = \frac{\rho}{2} \cdot v_n^2 - \frac{\rho}{2} \cdot v_{n-1}^2 - \zeta_{\text{MF}} \cdot \frac{\rho}{2} \cdot v_n^2 - \zeta_{\text{R}} \cdot \frac{\rho}{2} \cdot v_n^2 \quad 5-27$$

Der Widerstandsbeiwert ζ_{R} ergibt sich mit den entsprechenden Stoffwerten des betrachteten Mediums und der Vorgabe eines Manifoldquerschnittes gemäß Gleichung 5-6. Für den Widerstandsbeiwert ζ_{MF} muss der entsprechende Widerstandswert für Verteiler oder Sammler eingesetzt werden; so gilt für die vom Hauptstrom abzweigende bzw. dem Sammler zugeführte Strömung der Wert ζ_{ab} bzw. ζ_{zu} . Die Widerstandsbeiwerte für Sammler und Verteiler werden wie von

[243 S. 88] beschrieben nach [242 S. 273-277] in Abhängigkeit von den jeweiligen Volumenströmen berechnet.

Aus den statischen Druckverlusten lässt sich nun der Grad der Gleichverteilung bestimmen, indem die Differenz des statischen Druckverlustes von Verteiler und Sammler einer Zelle auf den Mittelwert des Druckverlustes zwischen den Manifolds des gesamten Stacks bezogen wird.

5.2 Bipolarplatteneinheiten für Stackkonzept I und III

Um die Bipolarplatteneinheiten für die Stackkonzepte I und III auszulegen, muss zunächst die aktive Fläche festgelegt werden. Wie bereits in Abschnitt 4.2 diskutiert, sollte die aktive Fläche im Bereich zwischen 200 und 330 cm² liegen. Da momentan noch keine konkreten Anforderungen bezüglich der Baugröße des Stacks durch die Anwendung vorgegeben sind, richtet sich die Wahl der Geometrie nach der vorhandenen Messtechnik bzw. den Systemanforderungen sowie den individuell durch das Stackkonzept vorgegebenen konstruktiven Eigenschaften. Die Systemanforderungen werden dabei vor allem durch das aktuelle Design des APU-Systemprüfstandes vorgegeben. Um den Stack in den APU-Systemprüfstand integrieren zu können, sollte die Kantenlänge nicht über 300 mm hinausgehen.

Da das Stackkonzept III aufgrund seiner externen Kühlmedien-Manifolds zwar sehr sicher zu betreiben ist, jedoch auch mit einer aufwendigen Montage einhergeht, soll hier die Zellzahl so gering wie möglich gehalten werden. Daher wird für das Stackkonzept III die aktive Fläche auf 330 cm² mit einer Höhe von 140 mm und einer Breite von 240 mm festgelegt. Damit sind bei einer Leistungsdichte von 0,25 W/cm² 60 Zellen notwendig, um einen HT-PEFC Stack mit 5 kW elektrischer Leistung zu realisieren. Dazu wird im Auslegungspunkt ($i = 0,5 \text{ A/cm}^2$) bei der angestrebten Brennstoffnutzung von 83 % und der Luftzahl von 2 ein Reformat- bzw. Luftvolumenstrom von 5,5E-5 m³/s bzw. 9,2E-5 m³/s pro Zelle benötigt. Die aus jeder Zelle abzuführende Wärmemenge liegt bei 125,5 W.

Im Falle des Stackkonzeptes I ist aufgrund der kompakten Bauweise durch die Integration der Manifolds und des Kühlflowfields die Montage einfacher als die des Stackkonzeptes III und ermöglicht so die Wahl einer kleineren aktiven Fläche. Dies ist sowohl im Bezug auf die Dichtung als auch auf die homogene Reaktandenverteilung mit Vorteilen verbunden. Die Höhe bzw. Breite der aktiven Fläche von 200 cm² wird auf 112 bzw. 180 mm festgelegt (Vergleich Abbildung 5-1). Damit sind bei der Leistungsdichte von 0,25 W/cm² 100 Zellen zum Aufbau eines 5 kW-Stacks notwendig. Im Betriebspunkt ergibt sich für die gewünschte Brennstoffnutzung von 83 % ein Reformatvolumenstrom von 3,3E-5 m³/s, sowie unter der Annahme einer Luftzahl von 2 ein Luftvolumenstrom von 5,5E-5 m³/s pro Zelle. Durch das Kühlmedium werden 75,3 W Wärme pro Zelle abgeführt.

Die Tabelle 5-1 fasst die erläuterten Vorgaben an die Bipolarplatteneinheit zusammen. Dabei sind auch die Reformatvolumenströme für trockenes Reformat bei einer Brennstoffnutzung von zwei aufgeführt, da im aktuellen Systemteststand

das Wasser vor der Brennstoffzelle auskondensiert wird und für den Testbetrieb zunächst eine Brennstoffnutzung von 50 % vorgesehen ist.

Tabelle 5-1: Vorgaben Auslegung Bipolarplatteneinheit

	Stackkonzept I	Stackkonzept III
Aktive Fläche in cm ²	200	330
Höhe aktive Fläche in mm	110	140
Breite aktive Fläche in mm	182	236
Reformatvolumenstrom Brenngasnutzung 83% in m ³ /s	3,3E-5	5,5E-5
Reformatvolumenstrom Brenngasnutzung 50% in m ³ /s	5,5E-5	9,2E-5
Luftvolumenstrom $\lambda=2$ in m ³ /s	5,5E-5	9,2E-5
Wärmemenge pro Zelle in W	75,3	125,5

Neben den durch die Wahl der aktiven Fläche festgelegten Kriterien müssen die Bipolarplatteneinheiten auch weiterhin den in Tabelle 4-2 beschriebenen Spezifikationen genügen; d. h. der Druckverlust des Reaktandenflowfields bzw. Kühlflowfields ist auf 20 mbar bzw. 200 mbar begrenzt, wobei der Temperaturgradient über dem Flowfield 10 K nicht überschreiten soll. Darüber hinaus erfolgt die Strömungsführung des Reaktandenflowfields z-förmig über der gesamten aktiven Fläche. Die Reaktandenkanalhöhe ist auf 1 mm festgelegt, da bei kleineren Werten das sich in den Kanal schmiegende Diffusionsgewebe zu Blockaden führt, und höhere Kanäle mit längeren Diffusionswegen verbunden sind.

5.2.1 Stackkonzept I

Die Auslegung der Bipolarplatteneinheit für das Stackkonzept I orientiert sich am Druckverlust des Kühlmediums und der Reaktanden unter Berücksichtigung des Wasserstoff- bzw. Sauerstoffkonzentrationsgefälles und des Temperaturgradienten. So können Bipolarplattenkonzepte mit einem definierten Temperaturgradienten im Gegensatz zu solchen mit einer unvorhersehbaren Temperaturverteilung mit geringeren Kühlmedienvolumenströmen zuverlässig betrieben werden und so der Kühlmediendruckverlust verringert werden. Auch der Druckverlust der Reaktanden sollte aus Sicht der Systemeffizienz möglichst geringe Werte annehmen. Mit abnehmendem Reaktandendruckverlust über der Zelle sinkt jedoch bei gleichbleibender Manifoldgeometrie der Grad der Reaktandengleichverteilung im Stack oder die Manifoldgröße nimmt stark zu (Vergleich Abschnitt 5.1.3). Somit muss zur Auslegung des Reaktandenflowfields der Druckverlust der Reaktanden unter dem Gesichtspunkt der Systemeffizienz als auch der Gleichverteilung betrachtet werden. Um den Betrieb auch bei großen Brenngasnutzungsgraden zu ermöglichen, muss zusätzlich zum Druckverlust auch auf einen möglichst geringen Konzentrationsgradienten über dem Flowfield Wert gelegt werden.

5.2.1.1 Kühlflowfield

Das Kühlflowfield wird in die Bipolarplatte der Kathode integriert, da hier die Reaktionswärme anfällt. Die Auswahl des Prozesskonzeptes der Kühlmedienführung orientiert sich an dem Druckverlust und der Baugröße der

Bipolarplatteneinheit. Die Flowfieldgeometrie orientiert sich dabei vor allem an dem Kühlmedium Luft, da für Luft höhere Druckverluste als für Wärmeträgeröl zu erwarten sind. Um die Baugröße der Bipolarplatteneinheit zu begrenzen, wird die Kühlkanalhöhe auf 1,5 mm beschränkt. Die Abbildung 5-6 zeigt den Druckverlust für eine mäandrierende Strömungsführung des Kühlmediums Luft bei einer Kanalhöhe von 1,5 mm.

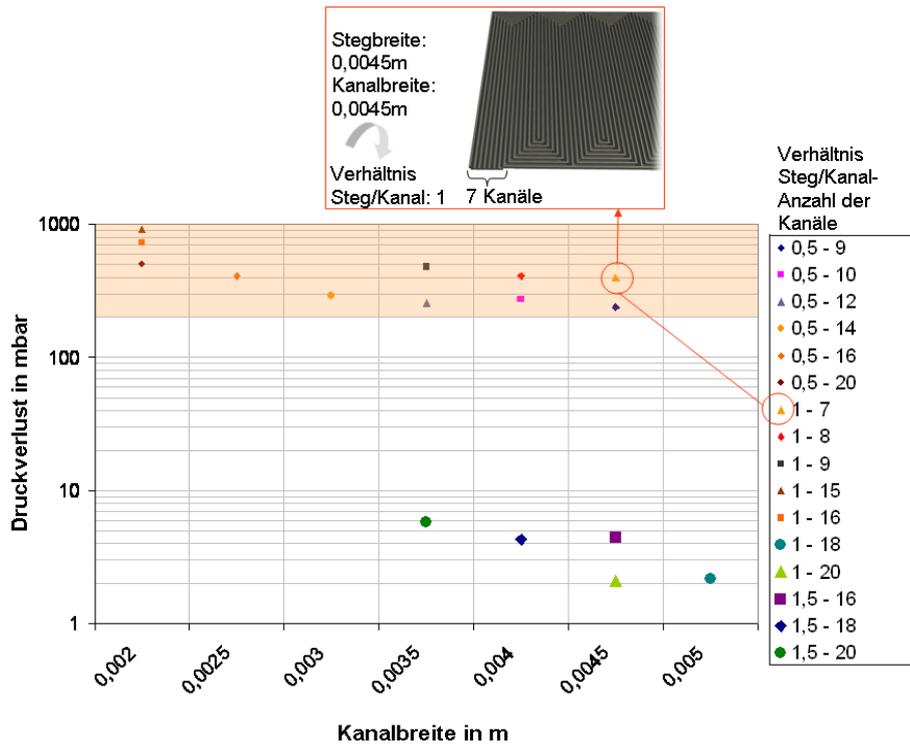


Abbildung 5-6: Druckverlust Kühlmäander unter Variation der Kanalbreite, des Steg-Kanalverhältnisses und der Kanalanzahl

Die Kanalbreite wurde zwischen 0,5 und 5 mm, das Verhältnis der Steg- zu Kanalbreite zwischen 0,5 bis 1,5 sowie die Kanalanzahl von 1 bis 20 variiert. Die Betriebstemperatur wurde auf 160 °C und die maximal zulässige Temperaturdifferenz auf 10 °C festgelegt. Es sind nur die Ergebnisse unter 1000 mbar dargestellt, wobei der zu vermeidende Druckbereich oberhalb von 200 mbar rot unterlegt ist. Dabei ist zu erkennen, dass sich Druckverluste unter 200 mbar nur für Kanalbreiten oberhalb von 3,5 mm mit Steg/Kanalverhältnissen von 1 bis 1,5 realisieren lassen. Diese hohen Kanal- und Stegbreiten schränken nicht nur die Möglichkeiten zur Reaktandenflowfieldgestaltung stark ein, sondern verhindern auch eine homogene Temperaturverteilung.

Im Vergleich zu Mäandern stellt die Wahl gerader Kanäle eine Vielzahl geometrischer Variationen zur Verfügung. Ein Auszug dieser Möglichkeiten ist für die Betriebstemperatur von 160 °C und einen Temperaturgradienten von 10 °C in

Abbildung 5-7 dargestellt. Dabei wurde die Kühlkanalbreite von 1 bis 5 mm sowie das Steg-Kanalverhältnis zwischen 0,5 und 1,5 variiert. Die realisierbare Kühlkanalanzahl wurde anhand des Abgleichs mit der Breite der aktiven Fläche ermittelt.

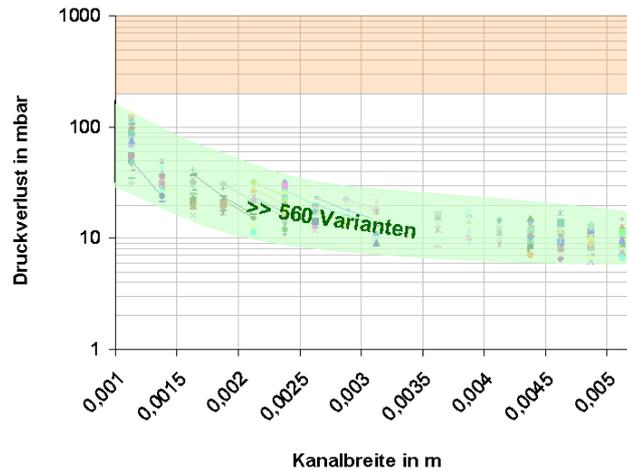


Abbildung 5-7: Druckverlust Kühlkanal unter Variation der Kanalbreite und des Steg-Kanalverhältnisses

Die beste Möglichkeit, einen geringen Druckverlust bei moderater Baugröße und homogener Kühlmedienverteilung zu realisieren, stellen somit gerade verlaufende Kanäle dar. Darüber hinaus sind gerade Kanäle einer Mäanderstruktur auch vorzuziehen, wenn die Kanalstrukturen gefräst werden.

Für die Auswahl der Kanalstruktur werden die Druckverluste bei zwei Temperaturgradienten (5 K und 10 K) miteinander verglichen. Der Druckverlust wird dazu wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben berechnet. Die Abbildung 5-8 zeigt den Druckverlust in Abhängigkeit vom Verhältnis der Kanal- zur Stegbreite für das Wärmeträgermedium Luft bei einer mittleren Kühlmedientemperatur von 160 °C. Dabei wurden für die Temperaturgradienten von 5 bzw. 10 K die Kühlkanalbreite zwischen 1 und 3 mm und die Kühlkanalhöhe zwischen 1 und 1,5 mm variiert. Für diese Kühlflowfieldgeometrien liegen alle ermittelten Druckverluste sowohl für den Temperaturgradienten von 5 als auch für 10 K unter den vorgegebenen 200 mbar liegt.

Wie zu erwarten ist, beeinflusst eine Erhöhung des Temperaturgradienten von 5 auf 10 K den Druckverlust positiv, und führt zu einer Druckverlustverringern. Unabhängig vom Temperaturgradienten nimmt der Druckverlust mit zunehmender Kanalbreite bzw. wachsendem Kanal/Stegverhältnis ab. Die Erhöhung der Kühlkanalbreite von 1 auf 2 mm bei einem Temperaturgradienten von 10 K, der Kühlkanalhöhe von 1,5 mm und einer Stegbreite von 2 mm (Kanal/Stegverhältnis 0,5 bzw. 1) verkleinert den Druckverlust um 200 %.

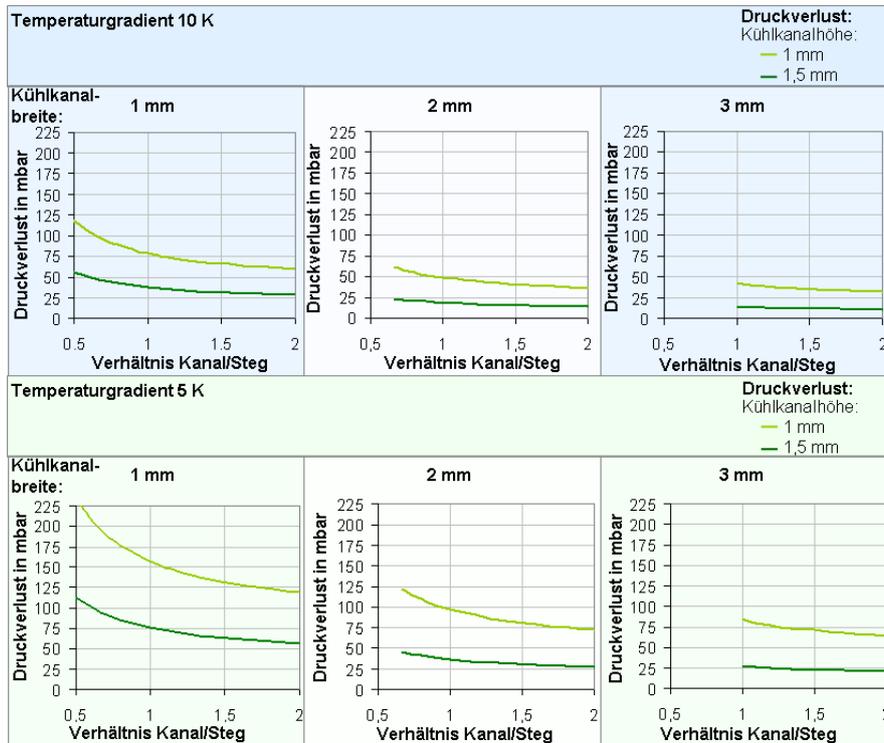


Abbildung 5-8: Druckverlust des Stackkonzept I für das Kühlmedium Luft abhängig vom Temperaturgradienten, der Kühlkanalbreite und dem Kanal/Stegverhältnis

Neben dem Druckverlust beeinflusst die Kanalbreite bzw. das Kanal/Stegverhältnis auch den Temperaturgradienten zwischen der BPP und dem Kühlmedium. So nimmt mit steigender Kanalbreite der hydraulische Durchmesser zu, damit ändert sich die Nußeltzahl (Vergleich Gleichungen 5-14 und 5-15, Seite 83) und der der Temperaturgradient zwischen Kühlmedium und Bipolarplatte (Vergleich Abbildung 5-2) wächst ebenfalls. Daher muss die Eingangstemperatur des Kühlmediums verringert werden, um eine mittlere Betriebstemperatur von 160 °C herzustellen (Vergleich Abbildung 5-9).

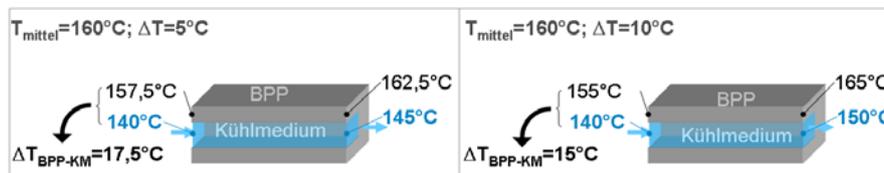


Abbildung 5-9: schematische Darstellung des Temperaturgradienten zwischen BPP und Kühlmedium (KM)

Die Eingangstemperatur des Kühlmediums sollte dabei die Temperatur von 140 °C nicht unterschreiten. Daraus ergibt sich bei einer mittleren Stacktemperatur von 160 °C bei einem Kühlmedientemperaturgradienten von 5 K ein maximal

zulässiger Temperaturgradient zwischen BPP und Kühlmedium von 17,5 °C (siehe Abbildung 5-9).

Durch die niedrigeren Kühlmedientemperatur verringert sich im Falle von Kühlluft aufgrund der abnehmenden Viskosität der Druckverlust (Vergleich Abbildung 5-10). Ein zunehmendes Kanal/Stegverhältnis verringert den Temperaturgradienten zwischen Luft und BPP und somit auch die Druckminderung. Die Halbierung des Temperaturgradienten über dem Kühlflowfield von 10 K auf 5 K verringert den Temperaturgradienten zwischen Kühlmedium und BPP, wodurch eine geringere Druckminderung hervorgerufen wird.

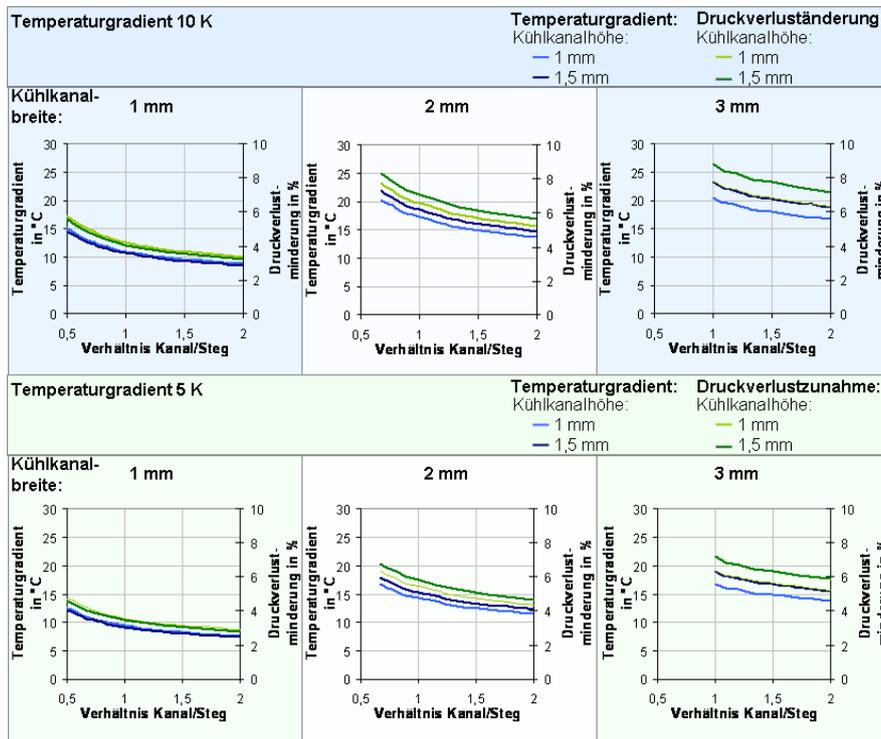


Abbildung 5-10: Temperaturgradient zwischen dem Kühlmedium Luft und der BPP und resultierende Änderung des Druckverlustes

Ein Kühlflowfield mit einer Kanalbreite von 2 mm bei einem Kanal/Stegverhältnis von eins erfüllt sowohl im Hinblick auf den Druckverlust als auch auf den Temperaturgradienten gestellten Anforderungen und wird als Referenzgeometrie für das Kühlflowfield gewählt.

Die Abbildung 5-11 zeigt den Druckverlust sowie den Temperaturgradienten zwischen dem Wärmeträgeröl Ucotherm (Vergleich Anhang A 4.1) und die daraus resultierende Druckverlustzunahme für die ausgewählte Kühlkanalbreite von 2 mm.

Der Druckverlust des Wärmeträgeröls beträgt jedoch nur 3 % des Wertes für Luft, da aufgrund des wesentlich größeren Produktes aus der Dichte und der Wärmekapazität die gleiche Wärmemenge mit geringeren Volumenströmen zu realisieren ist (Vergleich Gleichung 5-13). Da für Ucotherm die Viskosität mit abnehmender Temperatur zunimmt, steigert ein hoher Temperaturgradient zwischen Kühlmedium und BPP den Druckverlust. So steigt der Druckverlust trotz des gegenüber der Luft gedrittelten des Temperaturgradienten für die gewählte Kanalgeometrie um 6 % für 5 K bzw. 7,5 % für 10 K.

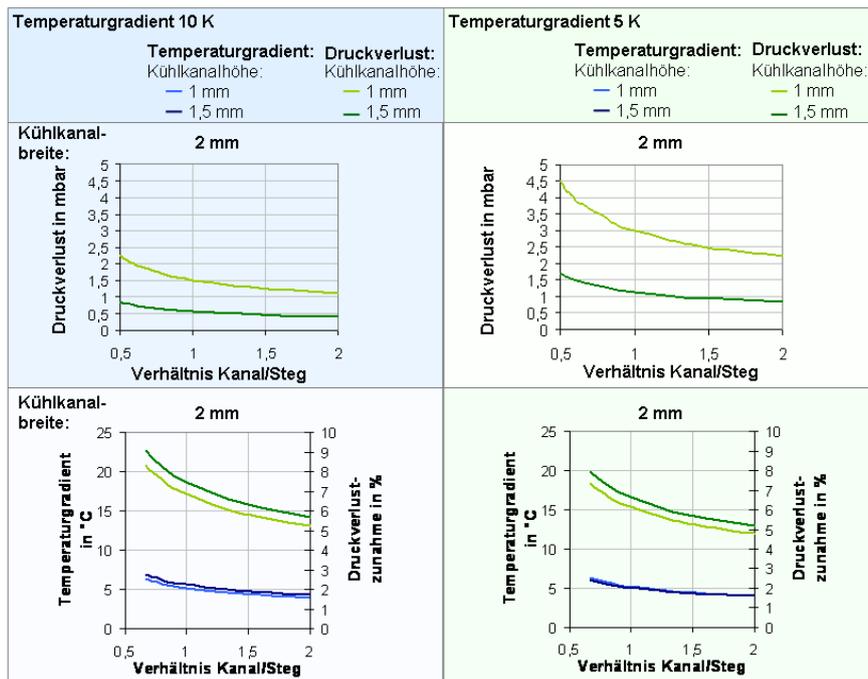


Abbildung 5-11: Druckverlust des Stackkonzepts I für das Kühlmedium Wärmeträgeröl

Zur Kühlung des Stackkonzeptes I wird ein Kühlflowfield aus 45 Kanälen mit einer Kanalhöhe von 1,5 mm, einer Kanalbreite von 2 mm und einem Kanal/Stegverhältnis von 1 eingesetzt. Dabei wird in der Phase des „proof of concept“ für die Wärmeträgermedien Luft und Ucotherm zunächst die gleiche Flowfieldgeometrie gewählt. Die Diversifizierung der Geometrien kann dann gegebenenfalls in der Phase der Konzeptüberarbeitung mit Unterstützung von CFD-Werkzeugen erfolgen.

5.2.1.2 Reaktandenflowfield

In Kapitel 4 wurde für das Reaktandenflowfield eine mäander- oder eine kanalförmige Strömungsführung als beste Möglichkeiten identifiziert. Einen Vergleich dieser beiden Möglichkeiten unter Berücksichtigung des Temperaturgradienten, des Konzentrationsprofils und der gleichmäßigen Reaktandenverteilung vom Manifold in die Zelle zeigt die Abbildung 5-12. Dabei

wurden die Kriterien in der Abbildung im Hinblick auf die spezifischen Anforderungen des Stackkonzeptes I bewertet.

	definierter Temperaturgradient über Reaktanden-flowfield	gleichmäßiges Konzentrationsprofil	gleichmäßige Reaktandenverteilung Manifold - Zelle
	↓	→	↑
	↑	↑	↓
	↑	↑	↑

Kühlmedium →
 Reaktanden →

Erfüllungsgrad: ↑ hoch ↓ niedrig

Abbildung 5-12: Vergleich verschiedener Reaktandenflowfields (mit Kühlung in geraden Kanälen von oben nach unten) unter Berücksichtigung des Temperaturgradienten, des Konzentrationsprofils und der Reaktandenverteilung vom Manifold in die Zelle (p -Druck, T -Temperatur)

Der im Vergleich zum Kanal höhere Druckverlust und die damit verbundene gleichmäßige Reaktandenverteilung vom Manifold in die Zelle auch bei kleinen Manifoldgeometrien sprechen für den klassischen Mäander. Allerdings führen die Druckunterschiede zwischen den Kanälen des Mäanders zu Querströmungen und verursachen somit einen gegenüber der Kanalgeometrie verstärkten Konzentrationsgradienten. Darüber hinaus bedingt die mäanderförmige Strömungsführung bei der vorgesehenen Nutzung von geraden Kühlmedienkanälen einen Wechsel von Gleich-, Gegen- und Kreuzstrom zwischen dem Kühlmedium und den Reaktanden, die zu einem ungleichmäßigem Temperaturprofil führen. Um das gleichmäßige Temperatur- und Konzentrationsprofil des Kanals mit dem hohen Grad der Gleichverteilung der Reaktanden im Stack durch den Mäander zu verbinden, können nebeneinanderliegende Mäander eingesetzt werden (siehe Abbildung 5-12). Durch die parallele Führung der Mäander werden Druckunterschiede zwischen den Kanälen und somit auch das Auftreten von Querströmungen minimiert. Bedingt durch die größere Kanallänge lässt sich der Druckverlust über dem Reaktandenflowfield soweit steigern, dass eine gleichmäßige Reaktandenverteilung vom Manifold auf die Zelle gewährleisten lässt. Darüber hinaus können die Reaktanden und das Kühlmedium im Gleichstrom geführt und somit ein definierter Temperaturgradient eingestellt werden.

Für den Betrieb mit Reformat kann sich aus dieser Strömungsführung auch ein positiver Effekt auf den CO-Bedeckungsgrad ergeben. Da sich aufgrund der Reaktion der Wasserstoffgehalt im Reformat über der Kanallänge verringert, nimmt der prozentuale Anteil an Kohlenmonoxid im Reaktandengas über der Kanallänge zu. Damit steigt auch der CO-Bedeckungsgrad, und für die Wasserstoffoxidation steht weniger Katalysator zur Verfügung. Um diesen Effekt zu verringern kann die Temperaturabhängigkeit der CO-Bedeckung genutzt werden. So verlagert sich das Gleichgewicht der CO-Sorption-Desorption mit zunehmender Temperatur in Richtung der Desorption (Vergleich Abschnitt 3.2.1.2). Durch Strömungsführung des Kühlmediums und der Reaktanden im Gleichstrom wird den Reaktanden das Temperaturprofil des Kühlmediums aufgeprägt, sodass die Temperatur vom Eingang- zum Ausgang kontinuierlich ansteigt. Damit steigert sich auch die CO-Toleranz entlang des Kanals. Die Abbildung 5-13 stellt den Zusammenhang zwischen Wasserstoff- und CO-Konzentration, Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit für den Fall der Strömungsführung der Reaktanden und des Kühlmediums im Gleichstrom dar. Dabei wird mit $x = 0$ der Eingang und mit $x = l$ der Ausgang bezeichnet.

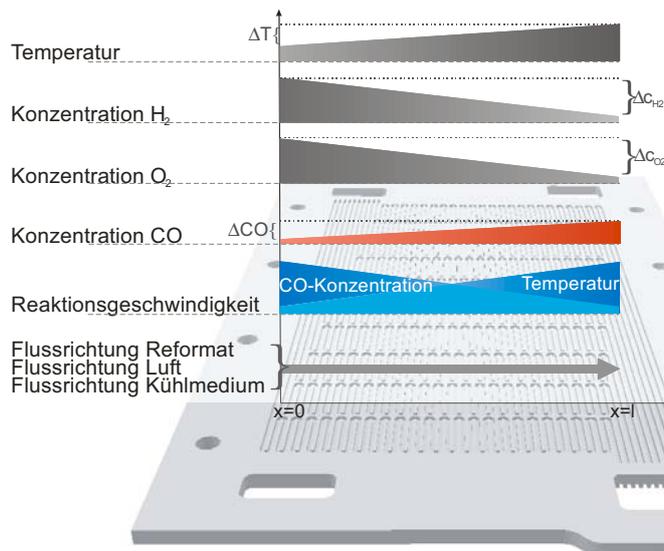


Abbildung 5-13: Verlauf der H₂, O₂, CO-Konzentrationen, sowie der Temperatur und der Reaktionsgeschwindigkeit über dem Reaktandenkanal

Die Auswahl und Auslegung der Reaktandenflowfields geschieht nach der in Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Vorgehensweise. So wurden zunächst ausgehend von der Geometrie der aktiven Fläche mögliche Flowfieldgeometrien berechnet, deren Druckverluste anschließend miteinander verglichen werden können. Bei der für die Auslegung gewählten Luftzahl von 2 und einem Brennstoffnutzungsgrad von 50 % entsprechen sich die Volumenströme (Vergleich Tabelle 5-1, Seite 89), sodass für Anode und Kathode die gleiche Flowfieldgeometrie gewählt werden kann. Dadurch wird auch der Druckunterschied zwischen den Reaktandenräumen minimiert und die Gefahr der Querundichtigkeit verringert.

Dazu wurde für den Betriebspunkt von $0,5 \text{ A/cm}^2$ und die Temperatur von $160 \text{ }^\circ\text{C}$ die Anzahl der Mäander zwischen 1 und 20 variiert. Dabei lag die Breite des Reaktandenkanals zwischen 1 und 3 mm, und das Breitenverhältnis von Kanal zu Steg wurde zwischen 0,5 und 2 variiert. Die Höhe der Reaktandenkanäle liegt konstant bei 1 mm. Die Ergebnisse dieser Berechnung zeigt die Abbildung 5-14; dabei ist der unerwünschte Bereich der Druckverluste über 20 mbar in den Diagrammen rot hinterlegt. Die Abbildung wird für die jeweilige Kanalbreite durch eine exemplarische Darstellung der Geometrie mit 10 Mäandern bei einem Kanal zu Stegverhältnis von 1 ergänzt.

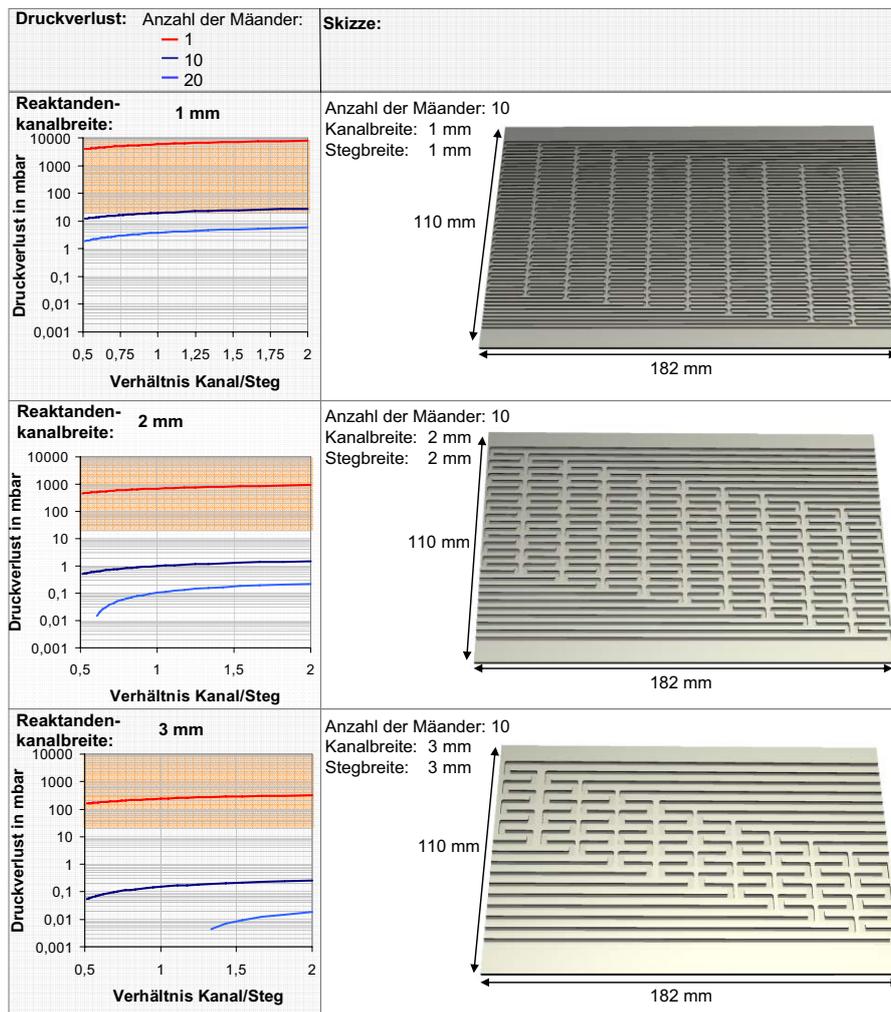


Abbildung 5-14: Druckverlust des Reaktandenflowfields in Abhängigkeit vom Kanal/Stegverhältnis für verschiedene Kanalbreiten und variierende Mäanderanzahlen

Da sich die Druckverluste der Anode und Kathode aufgrund der gleichen Flowfields nicht wesentlich unterscheiden, wird an dieser Stelle die Diskussion der Kanalgeometrie exemplarisch am anodischen Flowfield durchgeführt. Der

Druckverlust nimmt bei konstanten Kanalbreiten mit dem Kanal/Stegverhältnis zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei abnehmender Stegbreite und konstanter Anzahl an Kanälen die Länge der Kanäle ansteigt, um die gesamte aktive Fläche zu versorgen. Dadurch erhöht sich auch die Anzahl der Umlenkungen pro Kanal. Somit steigt der Druckverlust nicht nur aufgrund der Längenänderung, sondern auch durch den wachsenden Widerstandsbeiwert durch die Umlenkungen (Vergleich Gleichung 5-5).

Ein Flowfield mit der Kanalbreite von 3 mm ist über den gesamten dargestellten Bereich für den Einsatz ungeeignet, da der Druckverlust für einen Kanal zu hoch und ab zehn Kanälen zu niedrig ist, um noch eine homogene Medienverteilung im Stack zu realisieren. Aus den Berechnungen ergibt sich für die Anzahl von drei bzw. vier Mäandern über dem gesamten Kanal/Stegverhältnis der gewünschte Druckbereich. Allerdings würde durch diese geringe Anzahl an Kanälen der Reaktandenfluss im Kreuzstrom zum Kühlmedienfluss laufen und somit nicht mehr der Forderung nach einer einheitlichen Strömungsrichtung entsprechen. Ebenso wie die Kanalbreite von 3 mm genügen auch die dargestellten Druckverluste für 2 mm den Kriterien nicht. Sowohl unter dem Aspekt des Druckverlustes als auch der homogenen Reaktandenverteilung bietet die Kanalbreite von 1 mm die meisten Möglichkeiten zur Flowfieldgestaltung. Zwar ist auch hier der Druckverlust für einen Mäander zu hoch, die Flowfields können jedoch aus zehn bis zwanzig Kanälen bestehen. Somit bietet die Kanalbreite von 1 mm für das Referenzflowfield eine gute Ausgangsbasis.

Neben dem Druckverlust beeinflusst die Flowfieldgeometrie auch die Diffusionswege durch die GDL und die Elektronenleitung. So steigt bei konstanter Kanalbreite der Diffusionsweg mit wachsender Stegbreite an, während der elektrische Leistungsverlust abnimmt (Vergleich Abbildung 5-15).

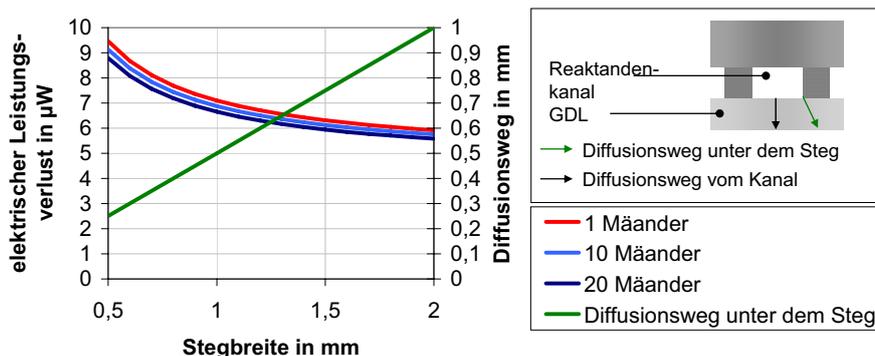


Abbildung 5-15: elektrischer Leistungsverlust und Diffusionsweg unter dem Steg für eine Kanalbreite von 1 mm in Abhängigkeit von der Stegbreite

Unter Berücksichtigung der gegenläufigen Effekte von Stoff- und Ladungstransport zeigten detaillierte Simulationen von [244] für ein PEFC-Flowfield mit parallelen Kanälen, dass Stegbreiten bzw. Kanalbreiten von 1 mm bei einer GDL Dicke von 150 - 200 μm zu einer Maximierung der Zelleistung führen.

Unter Beachtung der Diffusion, des elektrischen Leistungsverlustes und des Druckverlustes wurde die Anzahl an Mäandern auf 10 und das Kanal/Stegverhältnis wie schon für das Kühlflowfield auf eins festgelegt. Daraus ergibt sich ein 1 m langer Kanal mit 90 Umlenkungen.

Der Einfluss der Reaktandenzusammensetzung auf den Druckverlust für verschiedene Luftzahlen und Brennstoffnutzungsgrade wird an dem gewählten Flowfield vorgestellt.

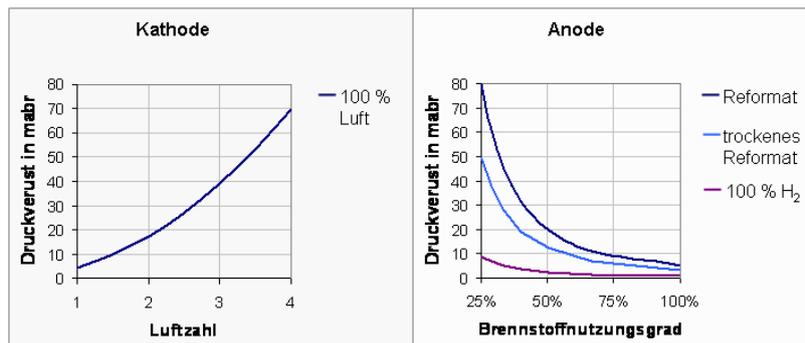


Abbildung 5-16: Druckverlust in Abhängigkeit von der Luftzahl und der Brennstoffnutzung für Luft bzw. Reformat

Wie zu erwarten ist, steigt der Druckverlust mit zunehmender Luftzahl bzw. abnehmender Brennstoffnutzung durch den erhöhten Volumenstrom. Entsprechend des Wasserstoffanteils liegt der Druckverlust für das Reformat (mit Wasserdampf) höher als der des trockenen Reformats, und beide Kurven verlaufen oberhalb der für reinen Wasserstoff. Aus dem Vergleich der Kurven für den anodischen mit denen des kathodischen Druckverlaufes ist der maximale Differenzdruck der Reaktandenräume von 65 mbar zu ermitteln. Dieser Differenzdruck liegt weit unter der Belastungsgrenze der MEA von 300 mbar (siehe Abschnitt 3.1) und stellt sich im Betrieb mit der Luftzahl 4 und der Brenngasnutzung von 100 % Wasserstoff ein.

5.2.1.3 Stackmanifold

Im Anschluss an die Geometrieauslegung der Reaktanden- und Kühlflowfields wird die jeweilige Manifoldgeometrie ausgelegt. Das Ziel der Manifoldauswahl ist es, eine möglichst homogene Medienverteilung über den ganzen Stack zu realisieren. Dabei ist auch der Anschluss der Kanäle des Flowfields an die Manifolds zu betrachten. Im Falle des Kühlmediums wird dies über eine Verteiler- und Sammlerhaube realisiert, die auf den Stack aufgesetzt wird, sodass alle Einzelkanäle überströmt werden. Im Gegensatz dazu werden die Reaktandenmanifolds in Form von Durchbrüchen in die Bipolarplatte integriert. In der Abbildung 5-17 sind die entsprechenden Manifoldpositionen skizziert.

Die Länge der Manifolds ist durch die Anzahl an Zellen vorgegeben. Um den Übergang vom Reaktandenmanifold in die Kanäle der Reaktandenflowfields mit einem Minimum an Störungen der Strömung zu realisieren, orientiert sich die Reaktandenmanifoldhöhe an der Kanalgeometrie. Dabei sollte eine Manifoldhöhe

gewählt werden, die unnötige Querschnittsänderungen an Ein- und Auslässen vermeiden. Im Falle des vorgestellten Reaktandenflowfields beträgt diese Manifoldhöhe mindestens 20 mm (Vergleich Abbildung 5-21). Aus fertigungstechnischen Gründen sollte die Höhe jedoch etwas größer gewählt werden, damit ein sauberes Ausfräsen möglich ist. Damit liegt die Manifoldhöhe bei 23 mm. Im Gegensatz dazu ist die Manifoldbreite frei wählbar und wird daher zum bestimmenden Parameter der Manifoldoptimierung.

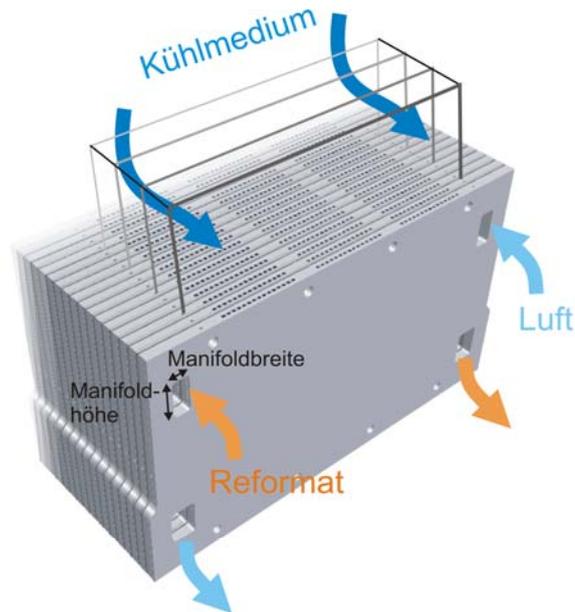


Abbildung 5-17: Skizze der Position der Manifolds für Stackkonzept I

Der Grad der Gleichverteilung wird am Beispiel der anodischen Reaktandenverteiler und -sammler für die z-förmige Strömungsführung des APU-Systemprüfstandes des IEF-3 für verschiedene Manifoldbreiten dargestellt (Abbildung 5-18). Um den Einfluss der Verteiler- und Sammlerbreite sowohl unabhängig als auch im Zusammenspiel betrachten zu können, wird bei einer konstanten Verteilerbreite die Sammlerbreite variiert. Die Höhe der Manifolds liegt dabei bei 23 mm und die Länge bei 100 mal 6 mm. Die Anode wird bei 160 °C mit Reformat versorgt.

Aus der Abbildung 5-18 geht hervor, dass der Grad der Gleichverteilung mit zunehmender Verteiler- und Sammlerbreite homogenere Werte annimmt, die Reaktanden also gleichmäßiger aus dem Manifold in die Zellen verteilt werden. Dabei lassen sich mit einer Verteilerbreite von 10 bzw. 15 mm in Verbindung mit einer Sammlerbreite von 15 bzw. 20 mm die besten Resultate erzielen. Dabei unterscheiden sich die Werte des Grades der Gleichverteilung durchschnittlich um 0,1 %. Aufgrund der Baugröße der Reaktandenplatte wird daher die kleinere Verteilerbreite von 10mm mit einer Sammlerbreite von 15 mm gewählt.

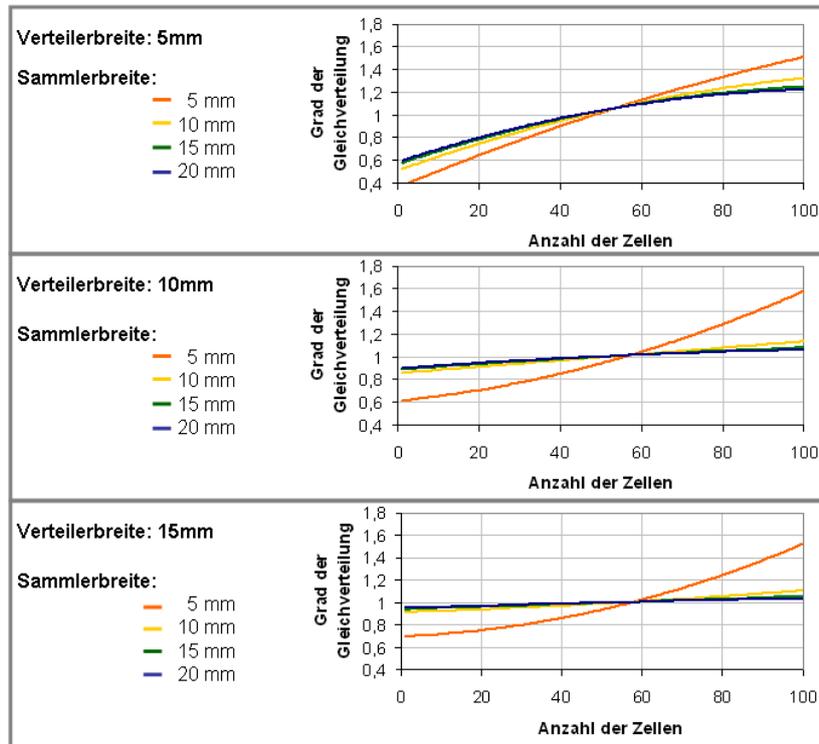


Abbildung 5-18: Grad der Gleichverteilung der Anode des Stackkonzeptes I bei z-förmiger Strömungsführung (Simulation)

Zur Überprüfung der Strömungsführung wird in Abbildung 5-19 die z-förmige der u-förmigen Reformatführung bei 160 °C (trockenes synthetisches Reformat, Brenngasnutzung 50 %) gegenübergestellt. Der Vergleich zeigt, dass die z-förmige Medienverteilung eine etwas homogenere Gleichverteilung zur Folge hat.

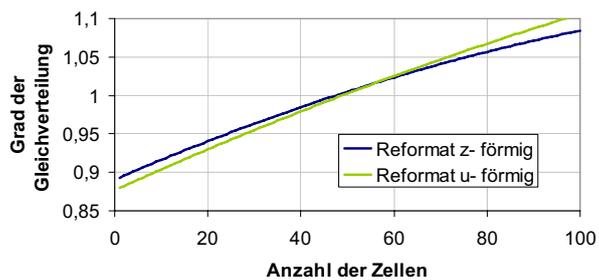


Abbildung 5-19: Vergleich zwischen z- und u-förmiger Medienführung im Manifold

Aufgrund der ähnlichen Volumenströme lassen sich die Aussagen zum Grad der Gleichverteilung für die Anode auch auf die Kathode übertragen. Daher soll an dieser Stelle nur das Ergebnis für den Grad der Gleichverteilung der Kathode zusammen mit dem der Anode dargestellt werden (Abbildung 5-20).

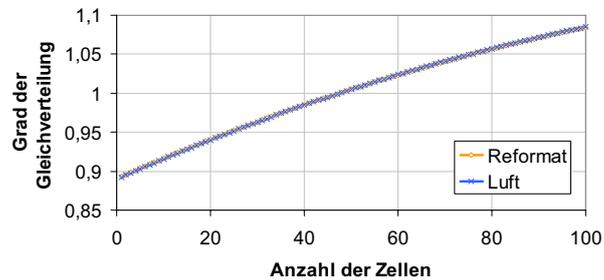


Abbildung 5-20: Simulation Grad der Gleichverteilung der gewählten Manifoldgeometrie über den Zellen

Um den Übergang aus dem Manifold in das Reaktandenflowfield zu realisieren, reicht es nicht aus die Flowfieldkanäle bis ins Manifold zu verlängern, da dadurch die MEA-seitige Dichtfläche des Manifolds unterbrochen wird. Daher werden die Reaktanden zunächst über die Rückseite der Bipolarplatte durch Kanäle geführt und erst im Anschluss daran durch Bohrungen auf die Flowfieldkanäle verteilt. Dadurch kann das Manifold sowohl auf der MEA- als auch auf der Rückseite abgedichtet werden. Die Abbildung 5-21 zeigt die Ausführung des Übergangs vom Manifold in das Flowfield auf der Vorder- und Rückseite der BPP (links, rechts).

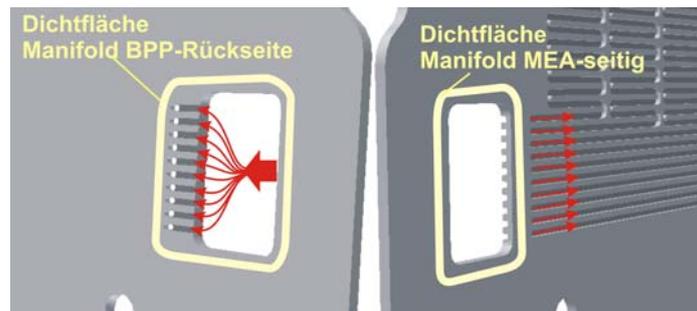


Abbildung 5-21: Übergang aus dem Manifold in das Reaktandenflowfield

Aus den erläuterten Auslegungen ergibt sich die in Abbildung 5-22 dargestellte zweiteilige Bipolarplatteneinheit aus Anode und Kathode. Die Reaktandenflowfields stimmen in ihrer Geometrie überein und bestehen aus zehn nebeneinander angeordneten Mäandern mit einer Kanal- bzw. Stegbreite von je 1 mm. Das Kühlflowfield aus 45 Kanälen von jeweils 2 mm Breite und Abstand ist auf der Rückseite der Kathode integriert. Aus diesem Grund ist die kathodische Bipolarplatte mit 4 mm doppelt so dick wie die anodische. Die Reaktandenmanifolds für Reformat und Luft entsprechen einander und haben eine Höhe von 23 mm. Die Breite des Verteilers beträgt 10 mm, die des Sammlers 15 mm. Mit dem notwendigen Dichtrand hat die Bipolarplatteneinheit die Abmaße von 265 mm x 159 mm.

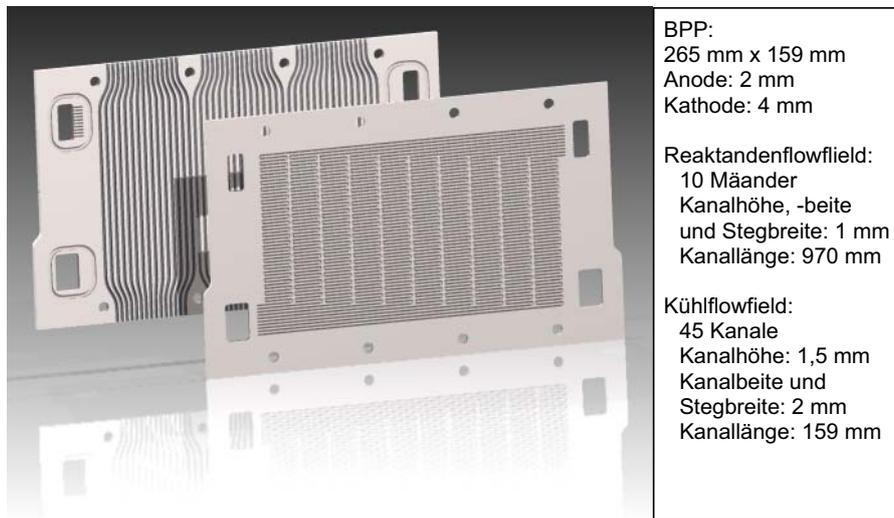


Abbildung 5-22: Bipolarplatteneinheit Stackkonzept I

Im Anschluss an die Reaktandenmanifolds soll nun das Kühlmedienmanifold in Form einer Haube ausgelegt werden. Die Breite des Kühlmedienverteilers und -sammlers ist durch das Produkt aus Kanalanzahl und der Summe aus Steg- und Kanalbreite auf mindestens 180 mm festgelegt. Die Länge der Haube wird durch die Anzahl der Zellen vorgegeben. Analog zu den Reaktandenmanifolds wird also auch hier vor allem die Haubenhöhe variiert. Bei der Geometrieauswahl muss zwischen dem luft- und dem ölgekühlten Stack unterschieden werden. Da die Vorgehensweise ansonsten der für die Auslegung der Reaktandenmanifolds gleich, werden an dieser Stelle die Ergebnisse für die Betriebstemperatur von 160 °C ohne vorhergehende Diskussion vorgestellt. So zeigt die Abbildung 5-23 den Grad der Gleichverteilung für das Kühlmedium Ucotherm mit einer Verteiler- und Sammlerhaubenhöhe von jeweils 20 mm. Aus dem Vergleich wird deutlich, dass aus der u-förmigen Medienführung die deutlich bessere Gleichverteilung resultiert.

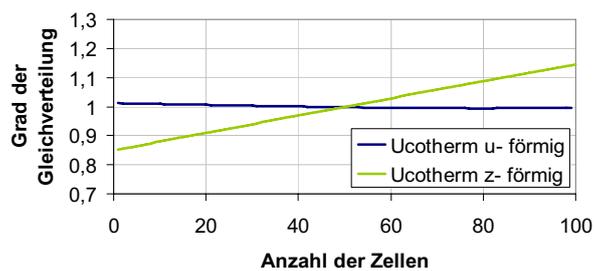


Abbildung 5-23: Grad der Gleichverteilung für Ucotherm in z- und u-förmiger Strömungsführung (Simulation)

Die Höhe der Haube für die Luftkühlung ist aufgrund der größeren Volumenströme auf 80 mm festgelegt. Auch hier zeigt der Vergleich der in Abbildung 5-24 dargestellten Kurven, dass die bessere Gleichverteilung durch eine u-förmige Strömungsführung erreicht wird.

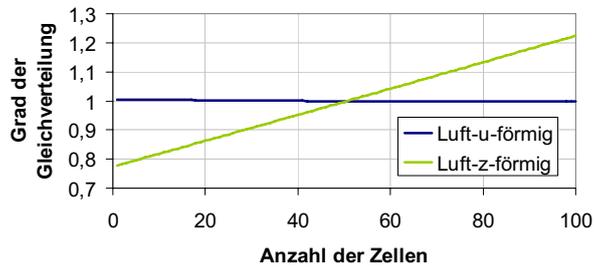


Abbildung 5-24: Grad der Gleichverteilung für Luft in z- und u-förmiger Strömungsführung (Simulation)

Die Hauben für die Kühlmedienverteilung werden mit entsprechender Dichtung direkt auf den Stack aufgesetzt und an den Endplatten befestigt (siehe Abschnitt 6.3.4).

5.2.1.4 Einfluss von Reaktandeneingangstemperatur und Isolation auf das Wärmemanagement

Nachdem die Kanal- und Manifoldgeometrien ausgelegt wurden, sollen sowohl der Einfluss der Reaktanden und der Isolierung als auch der der Gleichverteilung auf das Wärmemanagement kurz beleuchtet werden. Um ein möglichst detailliertes Bild des Wärmemanagements zu erhalten, wird die endgültige Plattengeometrie (siehe Abbildung 5-22) betrachtet. Dazu muss die gesamte Kühlkanallänge von 160 mm inklusive der Kanalverlängerung bis zum Manifold einbezogen werden. Damit steigt der Druckverlust der Kanäle für einen Temperaturgradienten des Kühlmediums von 5 K um 7 mbar.

Zur Diskussion des Einflusses der Reaktanden und der Isolierung wurden für eine festgelegte mittlere MEA-Temperatur die Brenngasnutzung, die Luftzahl, die Reaktandeneingangstemperatur, der Temperaturgradient des Kühlmediums Luft und die Oberflächentemperatur des Stacks variiert. Damit kann der Temperaturverlauf der MEA, der Reaktanden und des Kühlmediums bestimmt werden. Darüber hinaus lassen sich die jeweiligen durch die Reaktanden und die Strahlung und Konvektion abgegebenen Wärmemengen bestimmen, durch die sich die durch das Kühlmedium auszutragende Wärmemenge reduziert. Dadurch reduziert sich auch der Druckverlust, da weniger Kühlmedium zur Temperierung des Stacks benötigt wird. Die Abbildung 5-25 zeigt die durch Kühlung, durch Reaktanden, durch natürliche Konvektion sowie Strahlung ausgetragenen Wärmemengen für eine mittlere MEA-Temperatur von 160 °C. Dazu ist die Veränderung des Druckverlustes des Kühlmediums dargestellt. Dabei wird der Betrieb eines unisolierten Stacks mit einem Reformatnutzungsgrad von 67 % bei einer Spannung von 0,5 V am Ausgang betrachtet. Die x-Achse der Diagramme zeigt die Reformat- und die Luftergangstemperatur, die zwischen 135 und 155 °C bzw. 100 bis 150 °C variiert wurden. Die zwei Diagramme des Druckverlustes sind noch um den Temperaturgradienten des Kühlmediums ergänzt.

Der Vergleich der ausgetragenen Wärmemengen für die Luftzahlen von 1,5 und 2 zeigt, dass sich die über die Luft ausgetragene Wärmemenge nur leicht

erhöht. Die über die Reaktanden abgeführte Wärmemenge steigt mit sinkender Reaktandeneingangstemperatur. So entfallen bei Eingangstemperaturen des Reformats von 135 °C und der Luft von 100 °C knapp 10% der ausgetragenen Wärmemenge auf die Reaktanden, während es bei 155 °C und 150°C nur noch etwa 2 % sind. Dementsprechend gering fällt der Einfluss auf den Druckverlust aus; er sinkt für alle Temperaturgradienten mit abnehmender Reaktandeneingangstemperatur nur leicht ab.

In Abbildung 5-26 sind der Anteil der abgeführten Wärmemenge und der Kühlmediendruckverlust für einen isolierten Stack dargestellt. Für die Berechnungen des isolierten Stacks wird davon ausgegangen, dass die Isolierung die mittlere Oberflächentemperatur von 160 °C auf 40 °C senkt. Durch die Isolierung des Stacks nimmt die durch natürliche Konvektion und Strahlung abgeführte Wärmemenge von 10 % auf 0,5 % stark ab. Diese Änderung beeinflusst die Reaktanden kaum, da der nun nicht mehr durch Konvektion und Strahlung ausgetragene Wärmeanteil überwiegend durch das Kühlmedium übernommen wird. Dadurch erhöht sich der Druckverlust des Kühlmediums entsprechend um etwa 5 mbar.

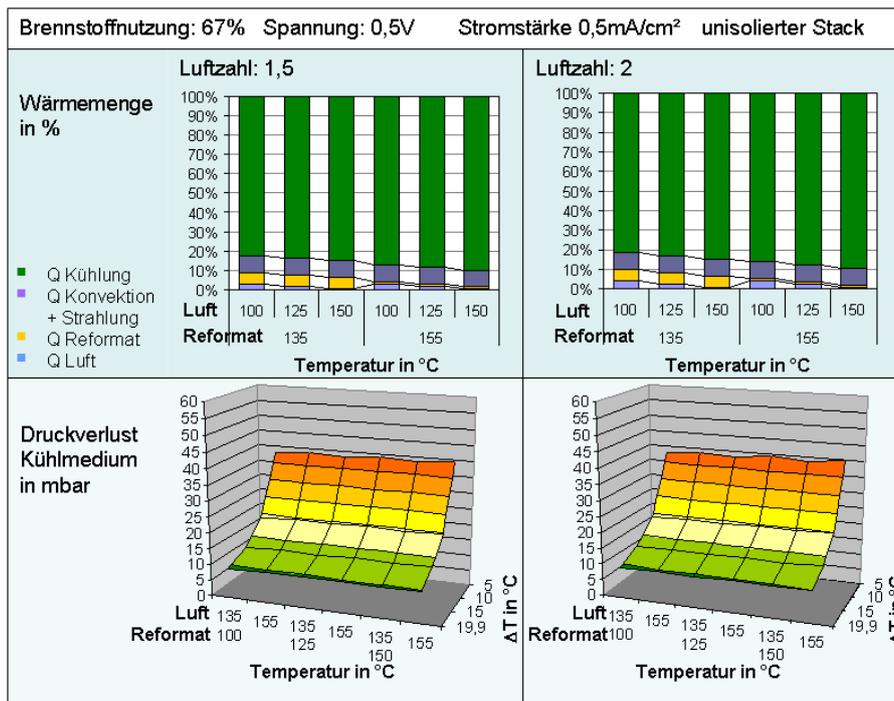


Abbildung 5-25: prozentualer Anteil der verschiedenen Wärmemengen und der zugehörige Druckverlust $T_{MEA}=160\text{ °C}$

Die Untersuchung des Einflusses der Isolierung und der Reaktanden auf das Wärmemanagement hat gezeigt, dass die Isolierung den Druckverlust des Kühlmediums gegenüber einem ideal isolierten Stack ohne Wärmeabgabe durch Strahlung und Konvektion um 1 bis 3 mbar senkt. Durch die Einbeziehung der

Reaktanden in die Druckverlustberechnung nimmt der Druckverlust um 1 bis 1,5 mbar ab. Zusammenfassend lässt sich also ein sehr geringer Einfluss der Reaktanden und der Isolierung feststellen, sodass die Geometrieauslegung unter Vernachlässigung der durch die Reaktanden bzw. Strahlung und Konvektion ausgetragenen Wärmemengen zulässig ist.

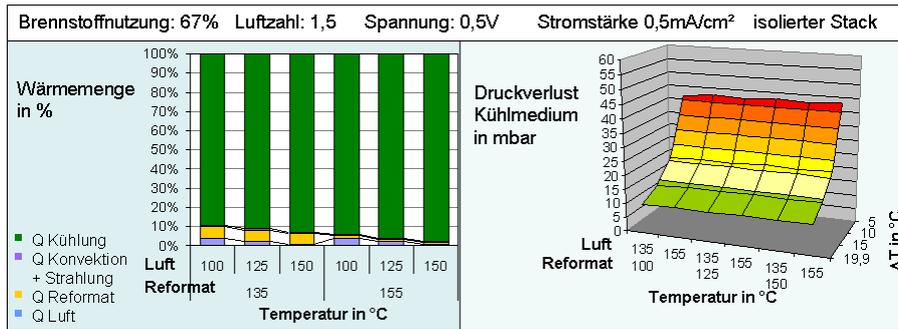


Abbildung 5-26: prozentualer Anteil abgeführten Wärmemengen des isolierten Stack

Um den Einfluss des Grades der Gleichverteilung auf den Stack zu untersuchen, muss zwischen drei Szenarien unterschieden werden; der z-förmigen Kühlmedienverteilung bei z-förmiger Reaktandenverteilung, der u-förmigen Kühlmedienverteilung bei z-förmiger Reaktandenverteilung und der u-förmigen Kühlmedienverteilung bei u-förmiger Reaktandenverteilung. Im Folgenden wird ein isolierter Stack mit Luftkühlung für folgende Betriebsbedingungen diskutiert:

- Brennstoffnutzungsgrad 67 %,
- Luftzahl 1,5,
- Spannung 0,5 V,
- Stromdichte 0,5 A/cm², sowie
- Betriebstemperatur 160 °C.

Für diesen Stack wird für unterschiedliche Reaktandeneintrittstemperaturen (Reformat 135- 155 °C; Luft 100-150 °C) die bei homogener Verteilung durch das Kühlmedium auszutragende Wärmemenge pro Zelle sowie die bei maximaler bzw. minimaler Versorgung aus einer Zelle ausgetragenen Kühlmedienwärmemenge berechnet. Der Einfluss der Mediengleichverteilung kommt in den Werten zur auszutragenden Wärmemenge pro Zelle für unterschiedliche Grade der Reaktandengleichverteilung zum Ausdruck:

- maximale bzw. minimale Versorgung von Anode und Kathode,
- maximale Versorgung der Anode bei minimaler Versorgung der Kathode, sowie
- minimale Versorgung der Anode bei maximaler Versorgung der Kathode.

Die Abbildung 5-27 stellt die Ergebnisse der Untersuchung dar.

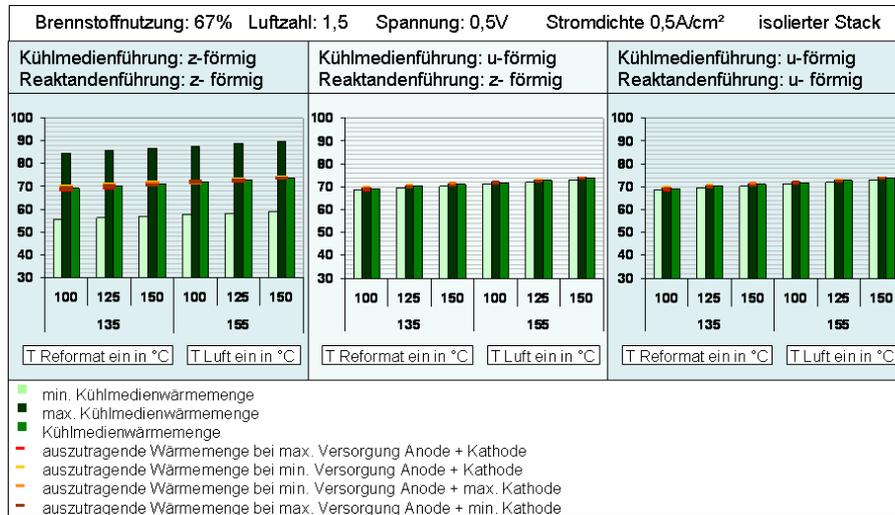


Abbildung 5-27: Einfluss des Grades der Gleichverteilung auf das Wärmemanagement

Aufgrund der schlechteren Kühlmedienverteilung liegen die Werte der maximal und minimal ausgetragenen Wärmemengen für die z-förmige Strömungsführung wesentlich weiter auseinander als für die u-förmige Strömungsführung. Da der Grad der Gleichverteilung der Reaktanden sich für u- bzw. z-förmige Strömungsführung nicht unterscheidet, weichen auch die Werte der auszutragenden Wärmemengen kaum voneinander ab. Aus der Kühlmedienverteilung für die z-förmige Strömung können gegenüber der Wärmemenge bei idealer Verteilung Schwankungen von bis zu 17 W resultieren. Im Vergleich dazu weicht die Wärmemenge der z-förmigen Strömung nur um 2 W ab. Damit ergibt sich für die z-förmige Medienströmung eine Temperaturvarianz von $\pm 3,5$ °C, während dieser Wert für die u-förmige Strömung bei gerade $\pm 0,5$ °C liegt. Damit befinden sich beide Temperaturschwankungen in einem für die HT-PEFC akzeptablen Bereich.

Abschließend muss bemerkt werden, dass sich der Einfluss der Medienverteilung bei den diskutierten homogenen Medienverteilungen noch nicht negativ auswirkt. Eine Überprüfung des Wärmemanagements ist jedoch bei schlechteren Medienverteilungen dringend zu empfehlen.

5.2.2 Stackkonzept III

Das Stackkonzept III ist eine Weiterentwicklung des bereits in [77] vorgestellten Stacks, der ausschließlich für die Kühlung mit Wärmeträgeröl konzipiert ist. Aus der strikten Trennung zwischen Kühlmedien und Reaktandenkreislauf ergeben sich einige Vorteile wie beispielsweise ein sehr sicherer Stackbetrieb auch bei großen aktiven Flächen, oder auch eine leichtere Austauschbarkeit einzelner Komponenten ohne die Gefahr der Ölverunreinigung der MEA. Im Gegensatz zum Stackkonzept I wird bei diesem Konzept das

Reaktandenflowfield unabhängig vom Kühlflowfield ausgelegt und ist daher in der Wahl der Mäandergeometrie völlig unbeschränkt.

5.2.2.1 Kühlflowfield

Die 330 cm² große aktive Fläche hat eine Breite von 24 mm und eine Höhe von 14 cm. Um eine möglichst homogene Temperaturverteilung über dieser großen Fläche zu realisieren, werden die Kanäle mäandrierend von einem Eingang in zwei Ausgänge geführt. Das Kühlflowfield wurde dabei symmetrisch gestaltet. So liegt der Eingang mittig zwischen den Ausgängen; dadurch gelangt das Kühlmedium zunächst in die Mitte des Stacks und erst danach in die äußeren Regionen.

Die Abbildung 5-28 zeigt den Druckverlust für verschiedene Kanal- und Stegbreiten bei Variation der Kühlkanalanzahl. Dabei ist der unerwünschte Druckbereich über 200 mbar rot hinterlegt.

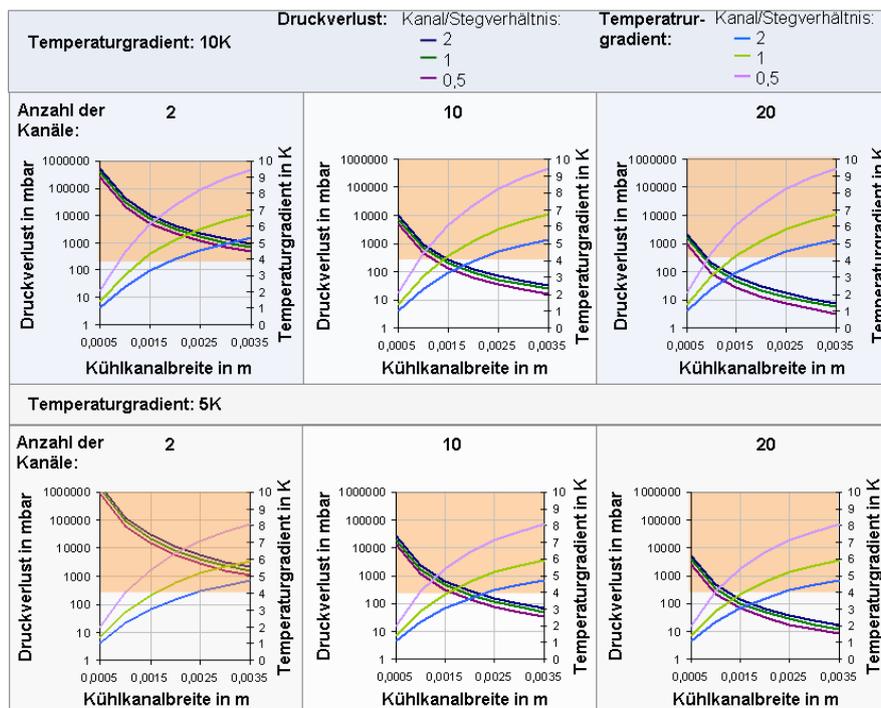


Abbildung 5-28: Druckverlust und Temperaturgradient des Stackkonzeptes III

Aufgrund des hohen Produktes aus der Dichte und der Wärmekapazität kann die Kühlkanalhöhe auf 1 mm begrenzt werden, da auch hier Kühlflowfieldgeometrien zur Verfügung stehen (siehe Abbildung 5-28), die unterhalb des maximal zulässigen Druckverlustes von 200 mbar liegen.

Der Druckverlust nimmt mit wachsender Anzahl an Kanälen, zunehmender Kanalbreite und höheren Temperaturgradienten sowie mit abnehmendem Kanal/Stegverhältnis ab. Der Temperaturgradient zwischen dem Kühlmedium und der Kühlplattenwand hingegen steigt mit abnehmendem Kanal/Stegverhältnis. Aus

der Abbildung 5-28 wird deutlich, dass eine Kanalanzahl von 2 den gestellten Anforderungen nicht genügt, während für 10 und 20 Kanäle Flowfieldgeometrien im gewünschten Druckbereich bei moderaten Temperaturgradienten zwischen dem Kühlmedium und der Kühlplattenwand möglich sind. Dies gilt sowohl für den Temperaturgradienten von 5 als auch von 10 K. Als Kriterium für die Auswahl der Kühlkanalgeometrie der metallischen Kühlstruktur muss auch der fertigungstechnische Aufwand beachtet werden, der mit zunehmender Anzahl an Kanälen stark ansteigt (siehe Abschnitt 5.2.3). Daher wurde in enger Zusammenarbeit mit der Zentralen Abteilung Technik des Forschungszentrums Jülich die Flowfieldgeometrie auf zehn Kanäle mit einer Breite von 2 mm bei einem Kanal/Stegverhältnis von eins festgelegt. Die Kanalhöhe liegt bei 1 mm. Der Druckverlust für dieses Flowfield liegt mit 100 mbar für einen Temperaturgradienten von 10 K auch im gewünschten Druckbereich. Das ausgewählte Kühlflowfield ist in der Abbildung 5-29 dargestellt.

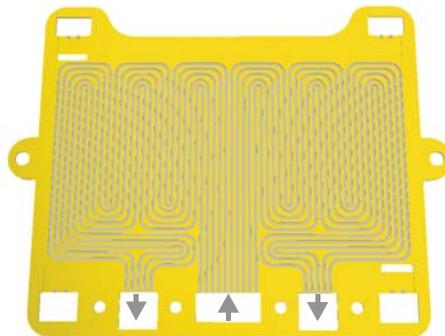


Abbildung 5-29: Kühlkanalstruktur Stackkonzept III

5.2.2.2 Reaktandenflowfield

Die Auslegung des Reaktandenflowfields erfolgt analog zu der in Abschnitt 5.1.1 vorgestellten und bereits für das Stackkonzept I detailliert geschilderten Vorgehensweise. Allerdings kann durch die Entkoppelung von Kühl- und Reaktandenflowfield auf parallel verlaufende Mäander (Vergleich Abbildung 4-10) zurückgegriffen werden. In Abbildung 5-30 sind die Druckverluste für verschiedene Geometrievariationen bei einem Brennstoffnutzungsgrad von 50 % und der Betriebstemperatur von 160 °C dargestellt. Die unzulässigen Druckbereiche wurden rot unterlegt. Es werden nur Geometrievariationen gezeigt, die sich auch z-förmig über die gewählte aktive Fläche führen lassen.

Der Druckverlust sinkt wie erwartet mit zunehmender Reaktandenkanalbreite und steigender Anzahl an Mäandern. Aufgrund der Verluste durch die steigende Anzahl an Umlenkungen wächst der Druckverlust jedoch mit steigendem Kanal/Stegverhältnis an. Im gewünschten Druckbereich befinden sich von den aufgeführten Varianten nur die Kurven für eine Kanalbreite von 1 mm mit 10 bzw. 11 Kanälen, da die restlichen Druckverluste entweder die obere Grenze des Druckbereiches überschreiten oder zu klein sind, um eine homogene Reaktandenverteilung vom Manifold in die Zelle zu gewährleisten. Dabei ist die

Kanalbreite von 1 mm sowohl unter dem Aspekt des Druckverlustes als auch der gleichmäßigen Reaktandenverteilung eine gute Wahl. Analog zum Stackkonzept I soll auch für das Stackkonzept III das Referenzflowfield ein Kanal/Stegverhältnis von eins besitzen. Ein solches Flowfield mit der Kanalbreite von 1 mm bei einem Kanal/Stegverhältnis von eins lässt sich für die gewählte Geometrie der aktiven Fläche nur mit elf Mäandern verwirklichen. Der Druckverlust beträgt 11,6 mbar.

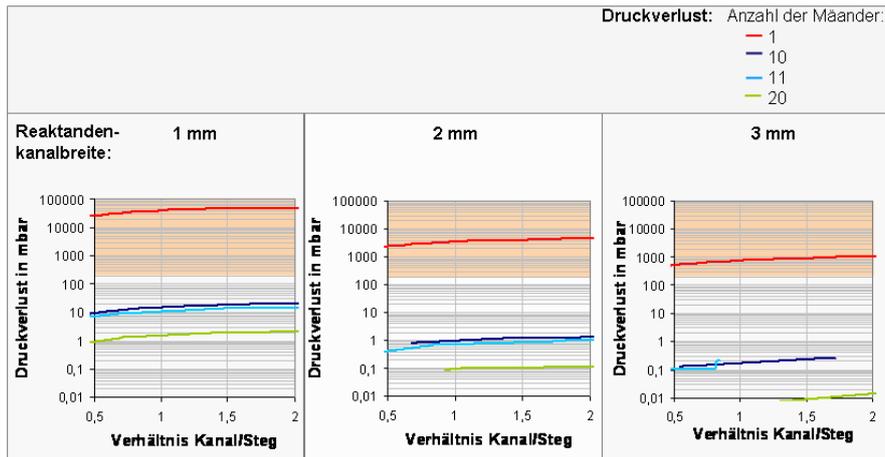


Abbildung 5-30: Druckverlust über dem Reaktandenflowfield des Stackkonzeptes III

Da sich auch hier die Volumenströme des Reformats und der Luft stark ähneln, entspricht das kathodische dem anodischen Flowfield. Die Diagramme in Abbildung 5-31, die den Druckverlust abhängig von der Luftzahl bzw. der Brennstoffnutzung zeigen, bestätigen dies. Im Falle der Kathode sind die Kurven für Reformat, trockenes Reformat und Wasserstoff aufgeführt.

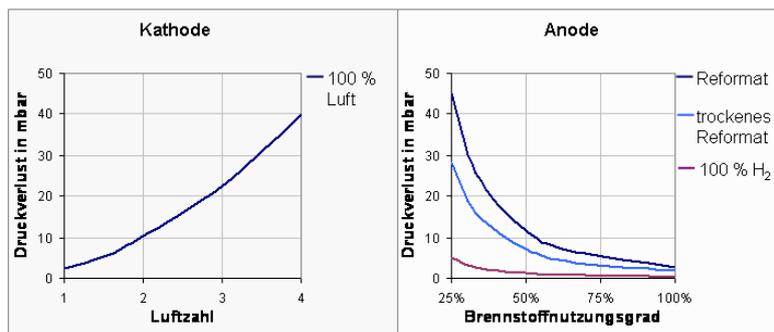


Abbildung 5-31: Druckverlust für das Stackkonzept III in Abhängigkeit von der Luftzahl und der Brennstoffnutzung für Luft bzw. Reformat

Der Druckverlust steigt aufgrund der wachsenden Volumenströme mit steigender Luftzahl und abnehmender Brennstoffnutzung sowie mit sinkendem Wasserstoffgehalt der anodischen Versorgung. Der maximale Druckverlust zwischen den Reaktandenräumen liegt mit 43 mbar weit unter dem zulässigen Wert von 300 mbar.

5.2.2.3 Stackmanifold

Im Anschluss an die Auswahl der Reaktandengeometrie kann das Reaktandenmanifold nach der Prämisse der homogenen Medienverteilung ausgelegt werden. Bei der Auswahl der Manifoldgeometrie wurde analog zum Stackkonzept I vorgegangen; daher sollen an dieser Stelle gleich die Ergebnisse der Auslegung vorgestellt werden. Für das Verteilermanifold wurde eine Höhe von 10 mm und eine Breite von 21 mm gewählt. Die Breite des Sammlermanifolds entspricht mit 21 mm der des Verteilers, allerdings ist der Sammler 5 mm höher. Die Abbildung 5-32 stellt den Grad der Gleichverteilung für z- bzw. u-förmige Strömungsführung für Reformat bei einem Brennstoffnutzungsgrad von 50 % und der Betriebstemperatur von 160 °C dar. Es ist zu erkennen, dass die u-förmige Strömungsführung deutlich bessere Ergebnisse erzielt.

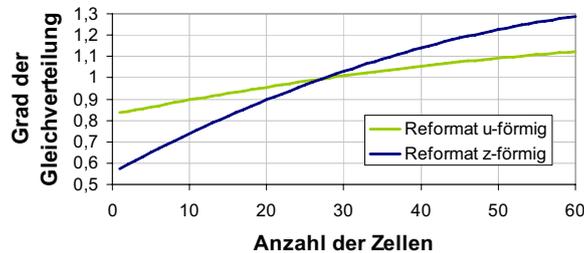


Abbildung 5-32: Einfluss der z- bzw. u-förmigen Strömungsführung auf den Grad der Gleichverteilung bei der gewählten Manifoldgeometrie

Aufgrund der Gleichverteilung kommt also nur eine u-förmige Reaktandenverteilung in Frage. Für das Luftmanifold wurde die gleiche Geometrie wie für das Reformat gewählt. Der Grad der Gleichverteilung für Luft und Reformat ist in Abbildung 5-33 dargestellt.

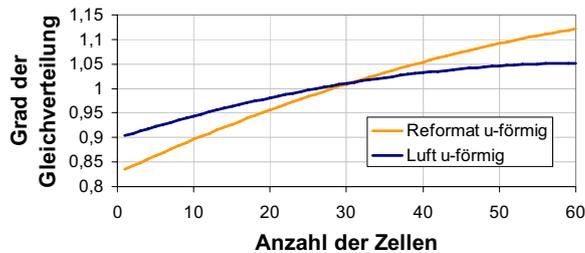


Abbildung 5-33: Grad der Gleichverteilung der Reaktandenmanifolds

Nach der Vorstellung der Reaktandenmanifolds soll nun die Geometrie der Kühlmanifolds erläutert werden. Nach der Auslegung der Manifolds wurde Höhe und Breite des Verteilers auf 38 mm und 15 mm, die des Sammlers auf 18 mm und 15 mm festgelegt. Der Grad der Gleichverteilung für diese Geometrie ist in Abbildung 5-34 für den Temperaturgradienten von 10 K über dem Flowfield für das Kühlmedium Ucotherm dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass mit beiden Strömungsführungen eine sehr homogene Reaktandenverteilung zu erreichen ist. Die u-förmige Strömungsführung schneidet jedoch noch besser ab als die z-förmige.

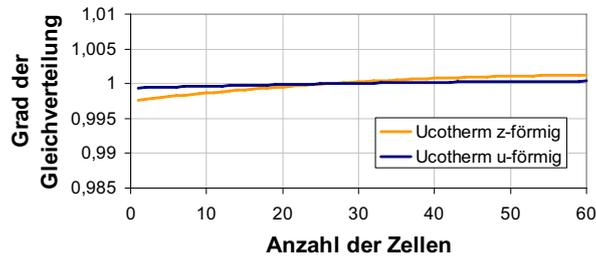


Abbildung 5-34: Grad der Gleichverteilung für u- bzw. z-förmige Kühlmedienführung der Manifolds für Stackkonzept III

Das Stackkonzept III sieht externe Manifolds sowohl für die Reaktanden als auch für die Kühlmanifolds vor. Diese Manifolds verbinden die Kühlplatten miteinander und müssen von dort in das Kühlflowfield und die jeweiligen Reaktandenflowfields aufgeteilt bzw. wieder in die Manifolds zurückgeführt werden. Dazu können die Mäander des Kühlflowfields direkt an das Verteiler- bzw. die Sammlermanifolds angeschlossen werden (Vergleich Abbildung 5-29). Der Strömungsverlauf der Reaktanden wird exemplarisch in Abbildung 5-35 gezeigt. Dort ist der Strömungsverlauf aus einer Reaktandenplatte durch die Kühlplatte in das Sammlermanifold dargestellt.

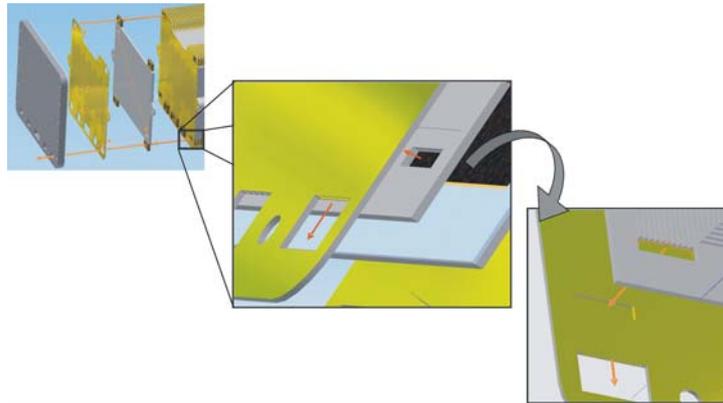


Abbildung 5-35: Übergang vom Manifold in die jeweiligen Flowfields für Stackkonzept III

Die dreiteilige Bipolarplatteneinheit des Stackkonzeptes III ist in Abbildung 5-36 zu sehen. Sie besteht aus einer Kühleinheit und der anodischen sowie der kathodischen Bipolarplatte. Die Flowfields der Anode und Kathode entsprechen einander und verfügen über 11 jeweils 1 mm breite Stege sowie 1 mm breite und hohe Kanäle, die mäanderförmig über die aktive Fläche von 330 cm² geführt werden. Die Abmaße der Reaktandenbipolarplatten liegen bei 30 x 17 cm. Die Kühlung wird über eine Kühlplatte realisiert, die mit dem Kühlmedium Ucotherm durchströmt wird. Das Kühlflowfield setzt sich aus 10 Mäandern zusammen, die aus einem zentralen Verteiler gespeist und über zwei Sammler aus dem Flowfield geführt werden. Die Mäander sind bei einem Kanal/Stegverhältnis von eins jeweils 1 mm hoch und 2 mm breit. Die Kühlplatte ist 23,3 cm hoch und 30 cm breit. Die

Medienführung der Reaktanden in externen Manifolds findet u-förmig statt. Die externen Kühlmedienmanifolds liegen an der Unterseite des Stacks, um auch im Falle einer Ölleckage die Gefahr der „Vergiftung“ der MEA mit Ucotherm zu verhindern.

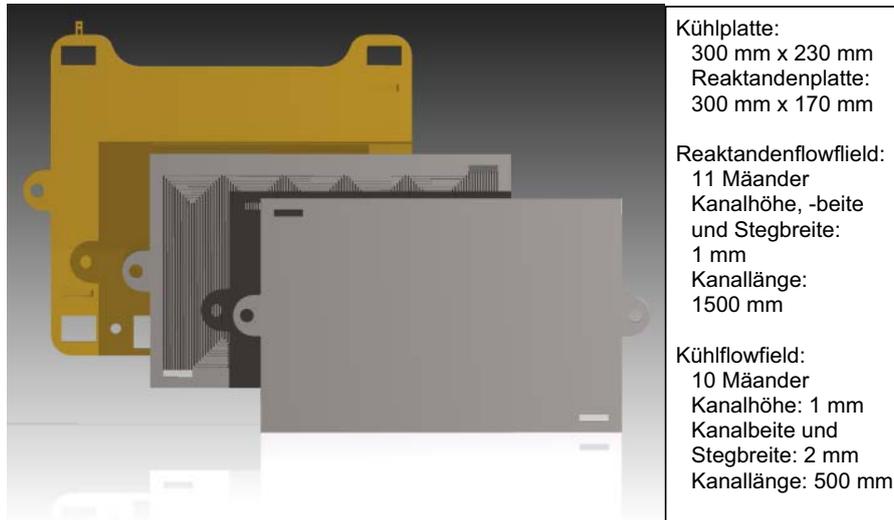


Abbildung 5-36: dreiteilige Bipolarplatteneinheit des Stackkonzeptes III

5.2.3 Fertigung

5.2.3.1 Bipolarplatteneinheit

Zur Fertigung der graphitischen Reaktandenplatten der Stackkonzepte I und III werden ebene Platten aus Graphitkomposit verwendet. In diese Platten wird die Kanalstruktur mittels Fräsen eingebracht. Dies kann entweder direkt durch den Zulieferer oder durch die Zentralabteilung Technologie des Forschungszentrums Jülich (ZAT) geschehen. Die Abbildung 5-37 zeigt die Vorderseiten der graphitischen Bipolarplatte der Stackkonzepte I und III.

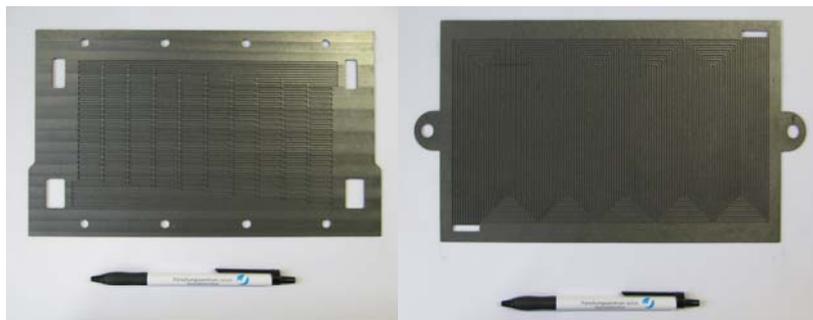


Abbildung 5-37: Reaktandenplatte Stackkonzept I (links) und Stackkonzept III (rechts)

Im Vergleich zu den graphitischen Reaktandenplatten gestaltet sich die Fertigung der metallischen Kühlstruktur für das Stackkonzept III aufwendiger. Die

Kühleinheit wird bereits vor der Stackmontage zusammengefügt, wofür ein geeignetes Fügeverfahren gefunden werden muss. Dazu ist zunächst zu entscheiden, ob die Kühlplatte aus zwei oder drei Teilen hergestellt werden soll. Die zur Fertigung der zweiteiligen (Konzept A) bzw. dreiteiligen (Konzept B) Kühlplatte notwendigen Schritte sind in Abbildung 5-38 dargestellt.

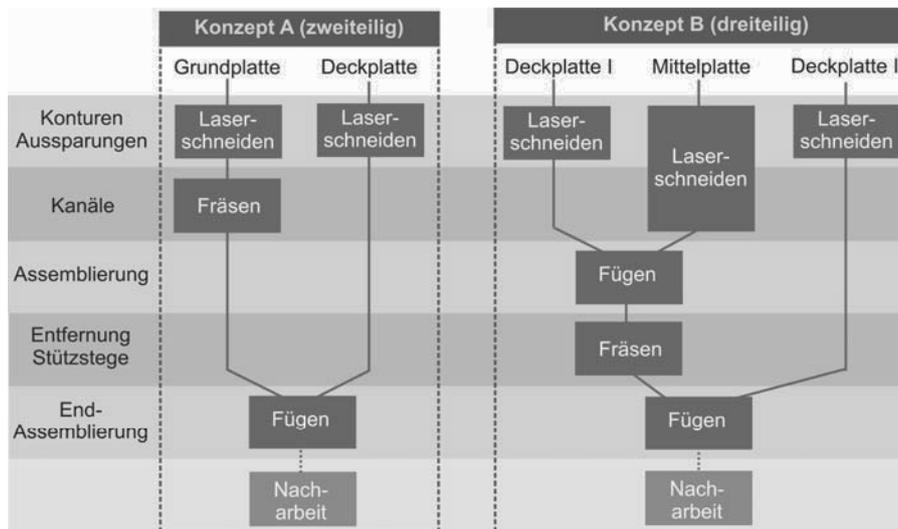


Abbildung 5-38: Fertigungskonzepte A und B

Die Plattenkonturen und Durchbrüche für die Manifolds werden sowohl für das Konzept A als auch für das Konzept B durch Laserschneiden eines Bleches erzeugt. Die Kanalstruktur des Konzeptes B wird ebenfalls durch Laserschneiden gefertigt, während die Kanalstruktur des Konzeptes A durch das mechanisch aufwendigere Fräsen hergestellt wird. Um die Kanalstruktur des Konzeptes B während der Fertigung zu stabilisieren, müssen einige Stützstege stehen bleiben, die nach dem ersten Fügeschnitt durch Fräsen entfernt werden. Im Anschluss daran erfolgt dann der endgültige Fügeschnitt der Plattenherstellung. Im Gegensatz zu Konzept B ist im Konzept A ein einstufiges Fügeverfahren ausreichend. Das Fertigen des Konzeptes A ist also mit der aufwendigeren mechanischen Bearbeitung verbunden, während das Konzept B zwei Fügeschnitte erfordert.

Einen Überblick über mögliche Fügeverfahren vermittelt die Abbildung 5-39. Dabei wurden die prinzipiell zum Fügen der metallischen Kühleinheit in Frage kommenden Verfahren weiter detailliert. Aufgrund der Werkstückbeschaffenheit, der Dichtigkeit oder des fertigungstechnischem Aufwandes können nur An- und Einpressen, Löten, Schweißen oder Kleben genutzt werden (Details siehe Anhang A 4.2). Das An- und Einpressen wird zum Fügen des Stacks verwendet und könnte somit auch zum Fügen der Kühlplatteneinheit genutzt werden. Allerdings ist die Flächenpressung durch die MEA beschränkt, die nur um 20 % komprimiert werden darf (siehe Abschnitt 4.4). Diese Kraft reicht jedoch nicht aus, um die Kühlplatten abzudichten. Dazu sind dann zusätzliche Dichtungen notwendig, die den Montageaufwand weiter erhöhen. Auch das Anpressen jeder einzelnen

Kühlplatteneinheit beispielsweise mit Klammern ist zu aufwendig und daher nicht praktikabel. Aufgrund der bereits am ZAT gesammelten Erfahrungen mit dem Kühlplattenmaterial CroFer wurden aus den drei noch verbleibenden Fügeverfahren Kleben, Schweißen und Löten das Schweißen und Löten als mögliche Lösungen identifiziert. Das Löten ist zeitaufwendiger und schlechter automatisierbar als das Schweißen. Allerdings kann das Schweißen durch Schweißschrumpfungen zu Problemen bei der Fertigung führen.



Abbildung 5-39: mögliche Verfahren zum Fügen der Kühlplatten

Um das geeignete Fügeverfahren zu identifizieren, wurden für das Kühlplattenkonzept A und B Vorversuche durchgeführt. Dabei kam für das Fügen des Konzeptes B nur das Löten in Frage, da das „Durchschweißen“ der Platte zu starken Veränderungen der Kühlplattenoberfläche führt, die eine aufwendige Nachbehandlung erfordern würden. Die Abbildung 5-40 zeigt ein typisches Röntgenbild nach dem zweistufigen Löten. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass einige der Kühlkanäle mit Lot zugesetzt sind. Dadurch kann die Kühlplatte ihre Funktion nicht mehr erfüllen und ist für den Einsatz im Stack ungeeignet. Aufgrund der Erfahrungen aus den Vorversuchen wird die Kühlplatte aus zwei Teilen (Konzept A) aufgebaut.

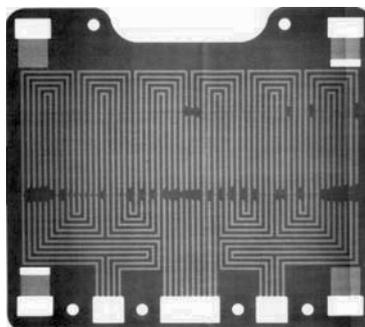


Abbildung 5-40: Kühlplatte nach dem Löten

Da die Vorversuche mit dem Konzept A häufig Leckagen im Bereich der Manifolds aufwiesen, werden diese zusätzlich durch Laserschweißen stoffschlüssig gedichtet. In der Abbildung 5-41 ist eine Kühlplatteneinheit des Stackkonzeptes III dargestellt.



Abbildung 5-41: Kühlplatte Stackkonzept III

5.2.3.2 Auswirkung von Fertigungsfehlern

Fertigungsfehler der Bipolarplatteneinheit können sich auf die Ausbeute, die Stackassemblierung und den Stackbetrieb auswirken. Die Ausbeute entspricht der Anzahl an funktionstüchtigen Stacks bezogen auf alle gefertigten Stacks. Nach Gleichung 5-28 ist die Ausbeute von der Fehlerquote, der Anzahl der eingesetzten Teile sowie von den Montageschritten abhängig [247 S. 65].

$$\text{Ausbeute} = (1 - \text{Fehlerquote})^{\text{Anzahl der Teile} + \text{Montageschritte}} \quad 5-28$$

Die Konsequenzen für die Stackassemblierung erstrecken sich von leichten über schwerwiegende Nacharbeiten bis hin zum Abbruch der Montage. Hier sind vor allem Abweichungen von Maß-, Form- und Lagetoleranzen zu beachten.

Im Stackbetrieb reicht der Einfluss von Fertigungsfehlern über die Minderung der Leistung bis hin zum Ausfall. Aufgrund von Ermüdungen auftretende Mängel wie beispielsweise Materialbrüche oder sich während des Betriebs entwickelnde Porositäten haben im allgemeinen einen unsicheren Stackbetrieb zur Folge, so dass ein Fortführen des Brennstoffzellenbetriebs nicht länger möglich ist. Die Leistung wird vor allem durch Fertigungsfehler verringert, die auf Abweichungen in den Maß- und Formtoleranzen zurückzuführen sind. So können Schwankungen in der Planparallelität der Vorder- und Rückseite der Bipolarplatten nicht nur die Dichtung erschweren, sondern auch die elektrische Kontaktierung der Komponenten verschlechtern. Auch von den Vorgaben abweichende Kanalhöhen können den Zellbetrieb stören, da sie direkt den Druckverlust und somit auch die homogene Medienverteilung beeinflussen. Die Abbildung 5-42 zeigt den Einfluss der Kanalhöhe auf den Grad der Gleichverteilung am Beispiel des Reaktandenflowfields für das Stackkonzept I. Die Abweichung der Höhe variiert dabei um $\pm 1\%$ ($\pm 10\ \mu\text{m}$) bis $\pm 10\%$ ($\pm 100\ \mu\text{m}$).

Der Vergleich mit der Referenzkurve zeigt, dass eine Abweichung von 10 μm noch keine starken Auswirkungen hat, während 100 μm bereits zu einer deutlichen Störung der Gleichverteilung führen.

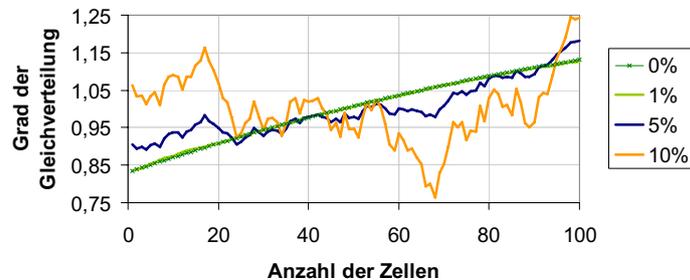


Abbildung 5-42: Simulation des Einflusses abweichender Kanalhöhe auf den Grad der Gleichverteilung

Während abweichende Kanalgeometrien aufgrund ungenauer Fertigung schon vor der Montage entdeckt werden können, ist dies bei Fehlern durch Änderungen der Materialeigenschaften während des Betriebs nicht möglich. Im Laufe der experimentellen Untersuchungen dieser Arbeit konnte ein solches Phänomen jedoch nur einmal auf der Rückseite einer Anodenplatte beobachtet werden (siehe Abbildung 5-43). Der Grund für dieses Phänomen konnte im Nachhinein auch vom Hersteller nicht mehr aufgeklärt werden. Es ist jedoch zu vermuten, dass die Platte nicht für den Betrieb über 120 $^{\circ}\text{C}$ konditioniert war.

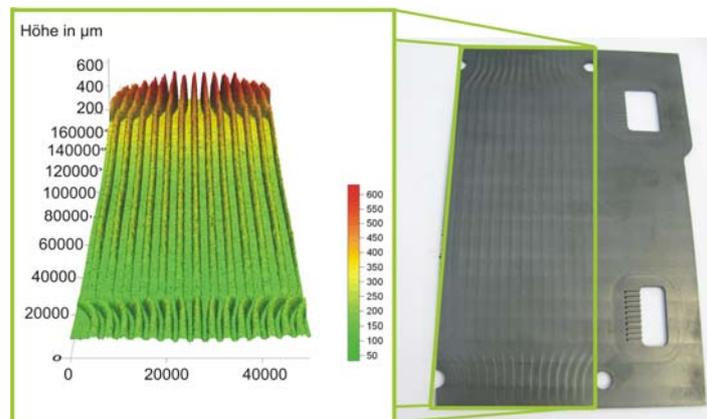


Abbildung 5-43: Verringerung der Kanalhöhe aufgrund von Materialveränderungen

Die Diskussion dieses Abschnittes zeigt deutlich, dass eine sorgfältige Qualitätsprüfung der Stackkomponenten für eine hohe Ausbeute, eine problemlose Montage und für einen ungestörten Stackbetrieb unerlässlich ist.

5.3 Endplatten

Nach der Auslegung der Bipolarplatten kann auch die Auswahl einer geeigneten Endplatte stattfinden. Sie stellt die Schnittstelle zwischen dem Stack und seiner Betriebsumgebung dar. Bei der Auslegung der Endplatte müssen also die Bedürfnisse sowohl der Stackkomponenten als auch der dem Stack vor- bzw. nachgelagerten Technik beachtet werden.

Die Abbildung 5-44 zeigt die für das Stackkonzept I bzw. III gewählten Endplatten mit ihren jeweiligen Stromabnehmerplatten. Die Endplatte des Stackkonzeptes I ist mit 292 x 159 x 30 mm etwas kleiner als die des Stackkonzeptes III (300 x 233 x 1,4 mm). Die Endplatte des Stackkonzeptes I ist aus Aluminium gefertigt, während für das Stackkonzept III Stahl eingesetzt wird.

Um Kurzschlüsse über die angeschlossene Messstands- bzw. Systemverrohrung auszuschließen, muss mindestens eine Endplatte (Stackkonzept III) - gegebenenfalls aber auch beide Endplatten (Stackkonzept I) - isoliert werden. Um den Stackstrom abnehmen zu können, wird jede isolierte Endplatte mit einer Stromabnehmerplatte versehen. Die Lage der Medienzuführungen und ihre geometrische Gestalt auf der stackzugewandten Seite richten sich nach den Vorgaben der jeweiligen Bipolarplatteneinheit. Die Anschlüsse für die Versorgungsleitungen hingegen sind den jeweiligen System- oder Messstandsvorgaben angepasst. Die Endplatten des Stackkonzeptes I sind dazu mit Innengewinden und Standardverschraubungen ausgestattet, an die dann die Medienzufuhr angeschlossen werden kann. An die Endplatte des Stackkonzeptes III sind Rohrenden zur Verbindung der Medienzufuhr bzw. abfuhr angeschweißt.

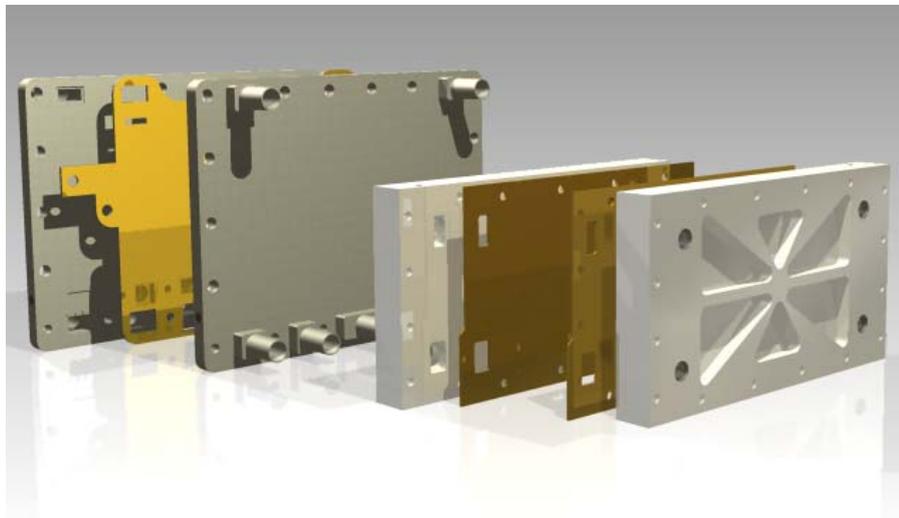


Abbildung 5-44: Endplatten des Stackkonzeptes III (im Hintergrund) und I (im Vordergrund) mit den jeweiligen Stromabnehmerplatten

Für beide Stackkonzepte soll der Anpressdruck über Zugstangen auf die Endplatte übertragen werden. Diese Zugstangen laufen durch den ganzen Stack und werden an beiden Enden mithilfe von Muttern verschraubt. Sowohl in der Endplatte als auch in den Bipolarplatten und der MEA werden entsprechende Durchbrüche vorgesehen. Durch die Zugstangen lassen sich diese Komponenten somit auch zueinander positionieren. Da die Zugstangen in der Regel aus Edelstahl bestehen und mit allen Komponenten in Kontakt kommen, müssen sie elektrisch isoliert werden. Für das Stackkonzept I sind sechzehn, für das Stackkonzept III achtzehn Zugstangen vorgesehen.

Der Stack verlangt aus Gründen der Stabilität, der Dichtigkeit und der elektrischen Kontaktierung einen minimalen Anpressdruck. Der Anpressdruck ist dabei durch die MEA vorgegeben. Die notwendige Flächenpressung, um die geforderte MEA-Kompression von 20 % zu erreichen, wurde anhand von Druck-Dehnungsmessungen ermittelt (siehe Anhang A 4.3). Die MEA-Dichtung erfolgt durch eine PFA-Flachdichtung, deren Dicke je nach Herkunft der MEA zwischen 300-400 µm liegt. Damit können die notwendigen Drehmomente unter Einbeziehung der Gewindesteigung, der Reibzahl im Gewinde μ_G und an der Gewindeauflage μ_K , dem Flankendurchmesser d_2 und dem mittleren Auflageradius für Zugstangen mit dem Gewinde M6 nach Gleichung 5-29 ermittelt werden [249 S. 185].

$$M = F \cdot (0,16 \cdot s + 0,58 \cdot \mu_G \cdot d_2 + \mu_K \cdot r_m) \quad 5-29$$

Für das Stackkonzept I ergibt sich ein Drehmoment von 5 Nm, während das Stackkonzept III mit 4 Nm angezogen werden sollte.

Da die Zugstangen sich bei Erwärmung auf die Betriebstemperatur stärker ausdehnen als die graphitischen Stackkomponenten, ist es notwendig, die Zugstangen noch durch Tellerfedern zu ergänzen.

5.4 Konstruktive Lösung für Stackkonzept I und III

Im Anschluss an die Komponentenauswahl sollen an dieser Stelle das Zusammenspiel der Komponenten und der Aufbau beider im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Stackkonzepte erläutert werden.

Der prinzipielle Aufbau des Stackkonzeptes I ist in Abbildung 5-45 anhand eines fünfzelligen Shortstacks dargestellt.

An die Endplatte schließt sich die elektrische Isolierung aus Viton® an, die auch als Dichtung der Reaktandenmanifolds der Stromabnehmerplatte dient. Auf die Stromabnehmerplatte folgt die kathodische Bipolarplatte mit der Kühlseite. An dieser Stelle gibt es zwei Möglichkeiten der Dichtung: Die Manifolds können entweder durch O-Ringe oder durch eine elektrisch leitende Flachdichtung gedichtet werden (siehe Abbildung 5-46 linke Seite).

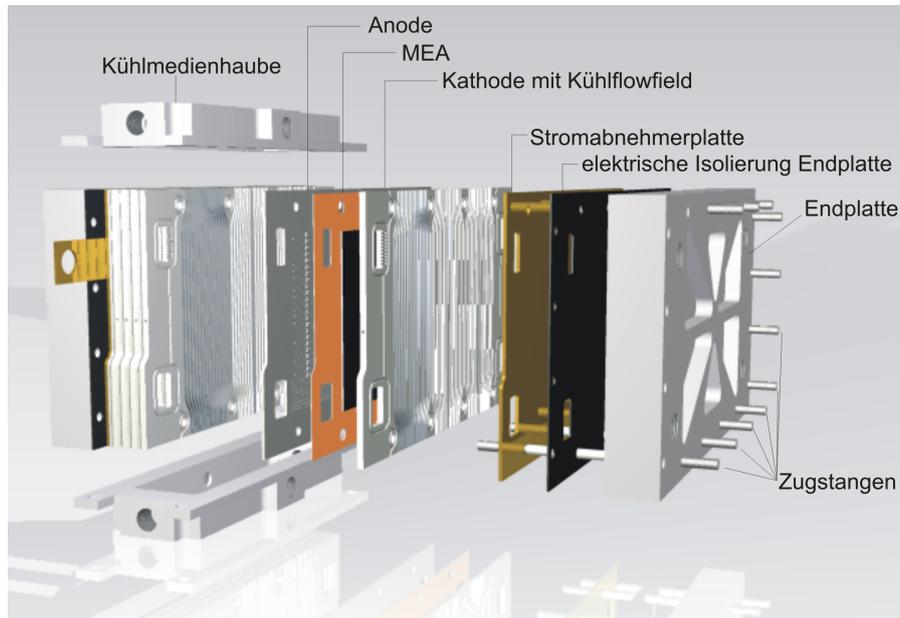


Abbildung 5-45: Aufbau Stackkonzept I

Für die O-Ringe, die aus Viton® bestehen, sind entsprechende Nuten um die Manifolds vorzusehen. Beide Dichtungsvarianten sollen im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden. Für die sich reaktandenseitig an die Kathode anschließende MEA wird die Dichtfunktion durch eine PFA-Flachdichtung erfüllt (Vergleich Abbildung 5-46 rechte Seite). Ebenso ist die MEA zur Anodenplatte abgedichtet. Auf die Anode folgt wieder eine Kathode, deren Kühlflowfield über O-Ringe oder die Flachdichtung gegen Leckagen geschützt wird.

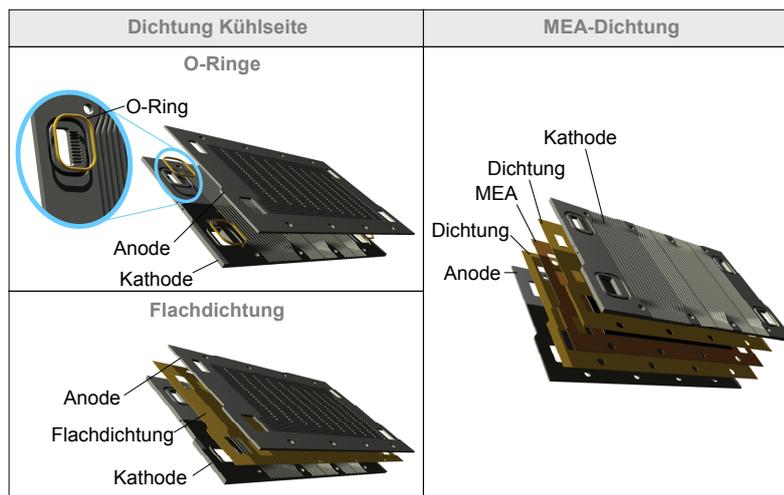


Abbildung 5-46: links: Dichtung der Kühlmedienseite (mit den Varianten O-Ring und Flachdichtung); rechts: Dichtung der MEA

Die Abfolge aus Kathode, MEA und Anode wiederholt sich, bis die gewünschte Anzahl an Zellen erreicht ist, an die sich wieder eine Stromabnehmerplatte, eine elektrische Isolierung der Endplatte sowie die Endplatte selbst anschließen. Die Kühlmedienverteiler- bzw. -sammlerhaube wird von oben bzw. unten auf den Stack aufgesetzt, nachdem zwischen Stack und Haube eine Vitonflachdichtung angebracht wurde, die auch hier neben der Dichtfunktion zusätzlich die elektrische Isolierung sicherstellt. Bei Bedarf kann der Stack darüber hinaus auch mit einem temperaturbeständigem Silikon (Srintec) gedichtet werden.

Die Tabelle 5-2 fasst die Basisdaten des Stackkonzeptes I noch einmal zusammen.

Tabelle 5-2: Stackdaten Stackkonzept I

allgemeine Stackdaten			
Leistung (el.) KW	5	Stackstrom A	100
Aktive Fläche (Zelle) cm ²	200	Anzahl der Zellen	100
Reaktandenplatten (Graphitkomposit)		Kühlplatten (Rückseite Kathode)	
Leistung el. W pro Zelle	50	Abzuführende Wärme in W pro Zelle	75
Reaktanden Anode, Kathode	Reformat, Luft	Wärmeträgermedium	Luft; Ucotherm S 15 A
Geometrie (Stegbreite, Kanalbreite,-höhe, Anzahl Kanäle)	1 x 1 x 1, 10	Geometrie (Stegbreite, Kanalbreite,-höhe, Anzahl Kanäle)	Kanäle: 2 x 2 x 1,5; 45
Druckverlust Zelle Anode, Kathode mbar	19,3; 17,4	Druckverlust Kühlmedium mbar	Luft: 25 Ucotherm: 1
Manifolds: Anz. Sammler, Verteiler	1,1	Manifolds: Anz. Sammler, Verteiler	1, 1
Geometrie Verteiler, Sammler in mm	23 x 10; 23 x 15	Geometrie Verteiler, Sammler in mm	182 x 100 x 100 Luft 182 x 100 x 20 Ucotherm

Der Aufbau des Stackkonzeptes III ist in Abbildung 5-47 als Explosionszeichnung dargestellt. Auch in diesem Konzept folgt auf die isolierte Endplatte die Stromabnehmerplatte, die über eine Sigraflexdichtung elektrisch leitend mit der Anode verbunden ist. An die Anode schließt sich die MEA an, der wiederum die Kathodenplatte folgt. Die MEA wird dabei jeweils mit einer PFA-Flachdichtung gegen Leckagen geschützt. Die Kühlplatte komplettiert die Bipolarplatteneinheit und wird gegenüber den Reaktandenplatten ebenfalls mit Sigraflex abgedichtet. Die Bipolarplatteneinheit wiederholt sich, bis die geforderte Zellzahl erreicht ist. Die Manifolds werden zwischen den einzelnen Kühlplatten platziert und ebenfalls durch die Sigraflexdichtung abgedichtet. Den Abschluss des Stacks bildet dann eine nicht elektrisch isolierte Endplatte. Da nur eine Endplatte elektrisch isoliert ist, müssen die Endplatten gegenüber den Zugstangen isoliert werden, um Kurzschlüsse zu vermeiden.

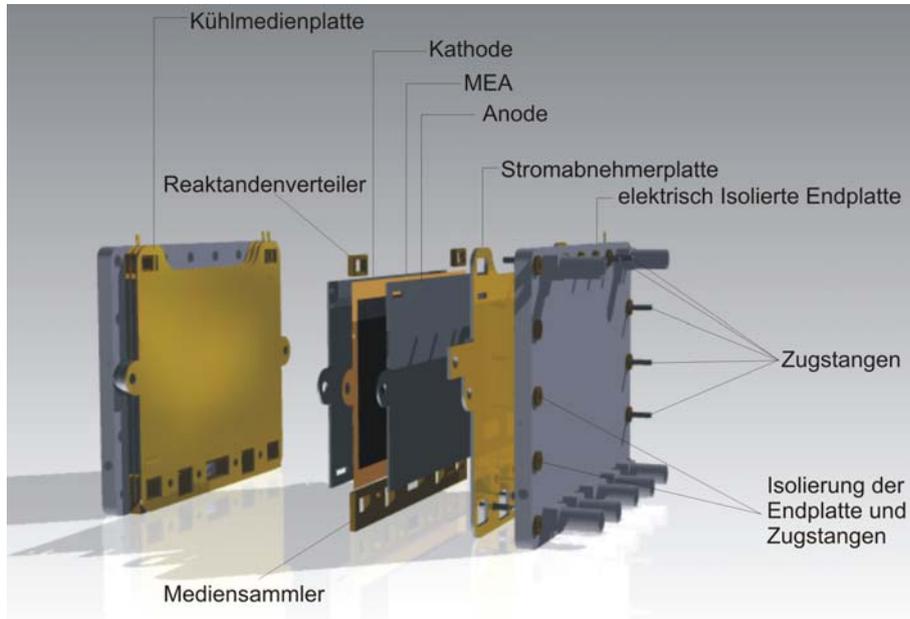


Abbildung 5-47: Aufbau des Stackkonzeptes III

Die Basisdaten für das Stackkonzept III sind abschließend in Tabelle 5-3 aufgeführt.

Tabelle 5-3: Stackkonzept III

allgemeine Stackdaten			
Leistung (el.) KW	5	Stackstrom A	168
Aktive Fläche (Zelle) cm ²	330	Anzahl der Zellen	60
Reaktandenplatten (Graphitkomposit)		Kühlplatten (Metall)	
Leistung el. W pro Zelle	84	Abzuführende Wärme in W pro Zelle	126,5
Reaktanden Anode, Kathode	Reformat, Luft	Wärmeträgeröl	Ucotherm S 15 A
Geometrie (Stegbreite, Kanalbreite,-höhe, Anzahl Kanäle)	1 x 1 x 1, 11	Geometrie (Stegbreite, Kanalbreite,-höhe, Anzahl Kanäle)	Mäander: 2 x 2 x 1, 10
Druckverlust Zelle Anode, Kathode mbar	11,6; 10,2	Druckverlust Zelle mbar	136
Manifolds: Anz. Sammler, Verteiler	1,1	Manifolds: Anz. Sammler, Verteiler	2, 1
Geometrie Verteiler, Sammler in mm	21 x 10, 21x15	Geometrie Verteiler, Sammler in mm	38 x 15, 21 x 20

Die konstruktiven Lösungen der Stackkonzepte I und III unterscheiden sich sowohl in der Materialwahl als auch in der Manifoldausführung sowie der aktiven Fläche; bedingt dadurch auch in ihrer geometrischen Gestalt. So werden für das Stackkonzept I 100 Zellen benötigt, während für das Konzept III 60 Zellen ausreichen, um 5 kW elektrische Energie zur Verfügung zu stellen.

6 Konzept- und Materialienbewertung

Im Rahmen dieses Kapitels werden zunächst die verfügbaren MEAs verglichen (Abschnitt 6.1) und nach ihrer Eignung für den Einsatz im HT-PEFC-Stack bewertet. Im Anschluss an die Auswahl der MEA werden die Stackkonzepte I und III mithilfe von Shortstackversuchen untersucht (Abschnitt 6.2). Die Shortstackuntersuchungen des Stackkonzeptes I werden dabei noch durch einen Scale up ergänzt (Abschnitt 6.2.3). Die sich daraus ergebenden Schwachstellen und Optimierungspotenziale der Stackkonzepte werden im Abschnitt 6.3 diskutiert.

6.1 MEA-Bewertung

Die Bewertung der MEAs hat das Ziel, aus den momentan verfügbaren MEAs diejenige mit der besten Leistung bei guter Langzeitstabilität zu ermitteln. Dazu werden drei verschiedene MEAs in Einzelzellversuchen miteinander verglichen:

Die am IEF-3 hergestellten MEAs basieren auf einer AB-PBI Membran, deren Wiederholeinheit aufgrund des Wegfalls der Benzolgruppe etwas kürzer als das des PBIs ist. Die Elektroden bestehen aus einem Pt/C-Katalysator, der mithilfe der Raket-Technik auf ein Diffusionsgewebe aufgetragen wird, bis ein Belegungsgrad von 1 bis 1,2 mg/cm² erreicht ist. Diese GDE wird mit Phosphorsäure dotiert und während der Zellmontage mit der Membran verpresst. Weitere Details sind in [245] nachzulesen.

Im Falle der von BASF-Fuel Cell bezogenen MEAs ist die PBI-Membran bereits vor dem Einbau fest mit den Elektroden verbunden. Die Membran wird in Gegenwart von (Poly)phosphorsäure hergestellt; dadurch wird ein Dotierungsgrad zwischen 5 bis 10 erreicht. Die Elektrode der Anode wird mit 1 mg/cm² und die der Kathode mit 0,75 mg/cm² Platin belegt. Die genaue Zusammensetzung des Katalysators ist nicht veröffentlicht [19], [74].

Die Membranen der durch Advent Energy Technologies S. A. vertriebenen MEAs gehören zur Gruppe der Polyether [251]. Der Katalysator ist kohlenstoffbasiert und enthält Platin. Weder die genaue Zusammensetzung noch der Dotierungsgrad mit Phosphorsäure sind bekannt.

6.1.1 Messapparatur und Wahl der Betriebsparameter

Die zur Untersuchung der MEAs genutzten Einzelzellteststände wurden am IEF-3 konzipiert und gebaut. Sie ermöglichen den Einzelzellbetrieb bis zu Betriebstemperaturen von 200 °C bei variabler Gasversorgung der Anode mit maximal 1000ml/min und der Kathode mit 2000 ml/min. Die Anode kann wahlweise mit Wasserstoff oder synthetischem Reformat im (Folgenden als Reformat bezeichnet) betrieben werden, während für die Kathode Luft oder Sauerstoff zur Verfügung stehen. Beide Reaktandenräume lassen sich während der Start-/Stoppvorgänge mit Stickstoff spülen. Die Abbildung 6-1 zeigt einen Einzelzell-Messstand.

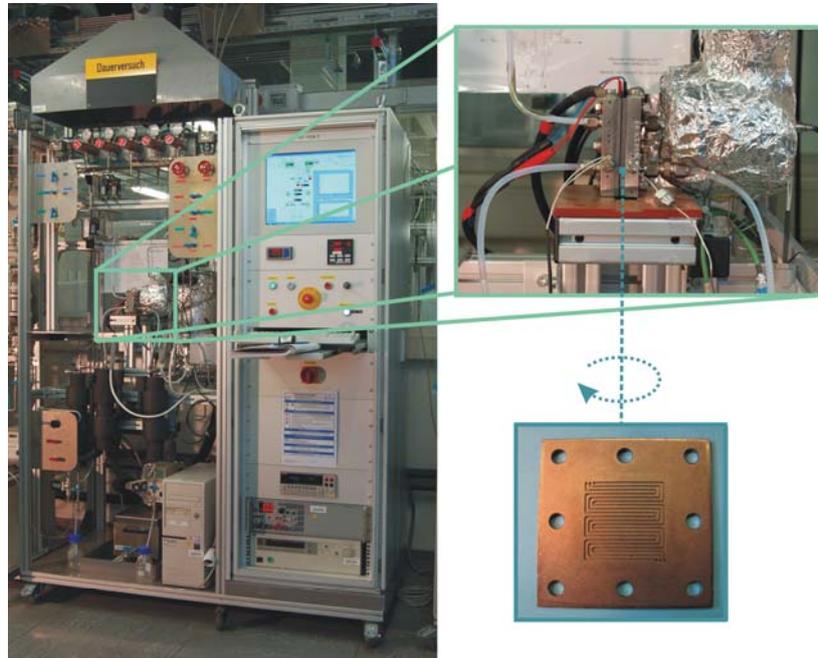


Abbildung 6-1: Einzelzellmesstand und Standardeinzelzelle

Die Einzelzelle im verbauten Zustand ist auf der linken Seite der Abbildung 6-1 zu sehen. Sie wird mithilfe von zwei Heizpatronen während des Betriebs geheizt, da aufgrund der großen relativen Oberfläche die Verlustwärme durch Konvektion nicht durch die Reaktionswärme ausgeglichen werden kann. Das am IEF-3 verwendete Standardflowfelddesign besteht für Anode und Kathode aus drei Mäandern, die eine Fläche von 41 x 41 mm abdecken.

Zwar gibt es Bestrebungen, die Einzelzelltests deutschland-, europa- oder weltweit zu standardisieren (zum Beispiel FCTestNet oder IEC TS 62282-7-1 Ed.1), allerdings sind diese Normen weder verbindlich eingeführt noch beschäftigen sie sich mit den speziellen Bedürfnissen der HT-PEFC. Daher basieren die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Einzelzellmessungen auf der am Institut etablierten Messprozedur. Dabei wird die Zelle zunächst unter Stickstoff auf die Betriebstemperatur von 160 °C erwärmt. Danach wird die MEA 100 h mit Wasserstoff und Luft (Brenngasnutzung: 50 %, Luftzahl: 2) bei einer Spannung zwischen 500 bis 600 mV eingefahren. Nach der Einfahrzeit können Spannungs-/Stromdichte-Kennlinien (kurz: U-j-Kennlinien) aufgenommen und die Betriebsparameter variiert werden. Zur Aufnahme der U-j-Kennlinie wird der Strom ausgehend von 0 A in Schritten von 50 mA/cm² erhöht, bis eine Spannung von 400 mV erreicht ist. Danach wird sie in gleicher Schrittweite wieder bis zum Leerlauf (0 A) verringert. Dabei entsprechen die Reaktandenvolumenströme ab Stromdichten ≥ 200 mA/cm² der vorgegebenen Brennstoffnutzung bzw. Luftzahl. Zwischen der Aufnahme von U-j-Kennlinien wird die Zelle wieder bei einer Spannung zwischen 500 bis 600 mV betrieben.

Für die Auswahl der MEAs wurden die Betriebsparameter Temperatur, Brenngasnutzung, Luftzahl sowie Gaszusammensetzung variiert, um damit die Betriebspunkte im Stack abzubilden.

6.1.2 MEA-Vergleich

Die Abbildung 6-2 zeigt die typischen Spannungen bzw. spezifischen Leistungen der drei MEAs über der Stromdichte j für den Betrieb bei 160 °C mit Wasserstoff mit einer Brennstoffnutzung von 50 % und Luft mit einer Luftzahl von 2 nach einer Betriebszeit von 300 h.

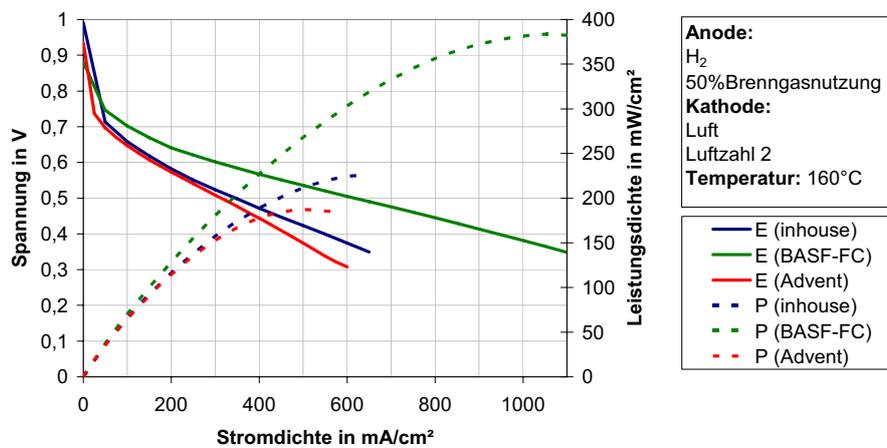


Abbildung 6-2: Vergleich der MEAs anhand der Spannung (E) und Leistung (P) über der Stromdichte 200 h nach dem Einfahren

Die MEA von BASF-Fuel Cell zeigt mit 0,88 V gegenüber 0,93 V der Advent-MEA und 0,99 V der am IEF-3 präparierten MEA die niedrigste Leerlaufspannung und hat somit die höchsten Verluste durch interne Ströme (Vergleich Abschnitt 2.2.3). Der Abfall der Kurven für die IEF-3- und die Advent-MEA durch die Durchtrittsüberspannungen unterscheiden sich kaum. Im Vergleich zu diesen beiden MEAs fällt die BASF-FC-MEA flacher ab. Dementsprechend beginnt der durch linearen Spannungsabfall gekennzeichnete Bereich der U-j-Kennlinie bei deutlich höheren Zellspannungen. Aber auch der lineare Spannungsabfall verläuft flacher als bei den beiden anderen MEAs. So ist eine Steigung von etwa $-0,3 \text{ mV cm}^2/\text{mA}$ für die BASF-FC-MEA, $-0,5 \text{ mV cm}^2/\text{mA}$ für die IEF-3-MEA und $-0,7 \text{ mV cm}^2/\text{mA}$ für die Advent-MEA festzustellen. Analog zur Spannung erreicht die BASF-FC-MEA auch die höchste Leistung.

Diese Tendenz bestätigt sich auch in den Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit sowie beim Wechsel von Wasserstoff auf Reformat (siehe Abbildung 6-3).

Die Abbildung 6-3 zeigt die Kurvenverläufe für die drei untersuchten MEAs abhängig vom Brenngas und der Temperatur. Dabei wird die Kathode immer mit Luft (Luftzahl 2), die Anode entweder mit Wasserstoff oder mit trockenem synthetischen Reformat versorgt, wobei die Temperatur zwischen 140 bis 180 °C

variiert wird. Die Diagramme für den Betrieb mit Reformat enthalten für die IEF-3 MEA (Vergleich [77]) und die Advent-MEA nicht den vollständigen Temperaturbereich, da die Standardkurve bei 160 °C bereits ausreichend war, um eine eindeutige Beurteilung der MEA vornehmen zu können. Für alle MEAs ist durch den Wechsel von Wasserstoff zu Reformat, ebenso wie durch die Verringerung der Temperatur, eine Abnahme der Spannung zu erkennen. Es zeigt sich jedoch, dass die BASF-MEA unter allen Betriebsbedingungen sowohl bei gleichen als auch bei höheren Gasumsätzen den alternativen MEAs über dem gesamten Temperaturbereich überlegen ist.

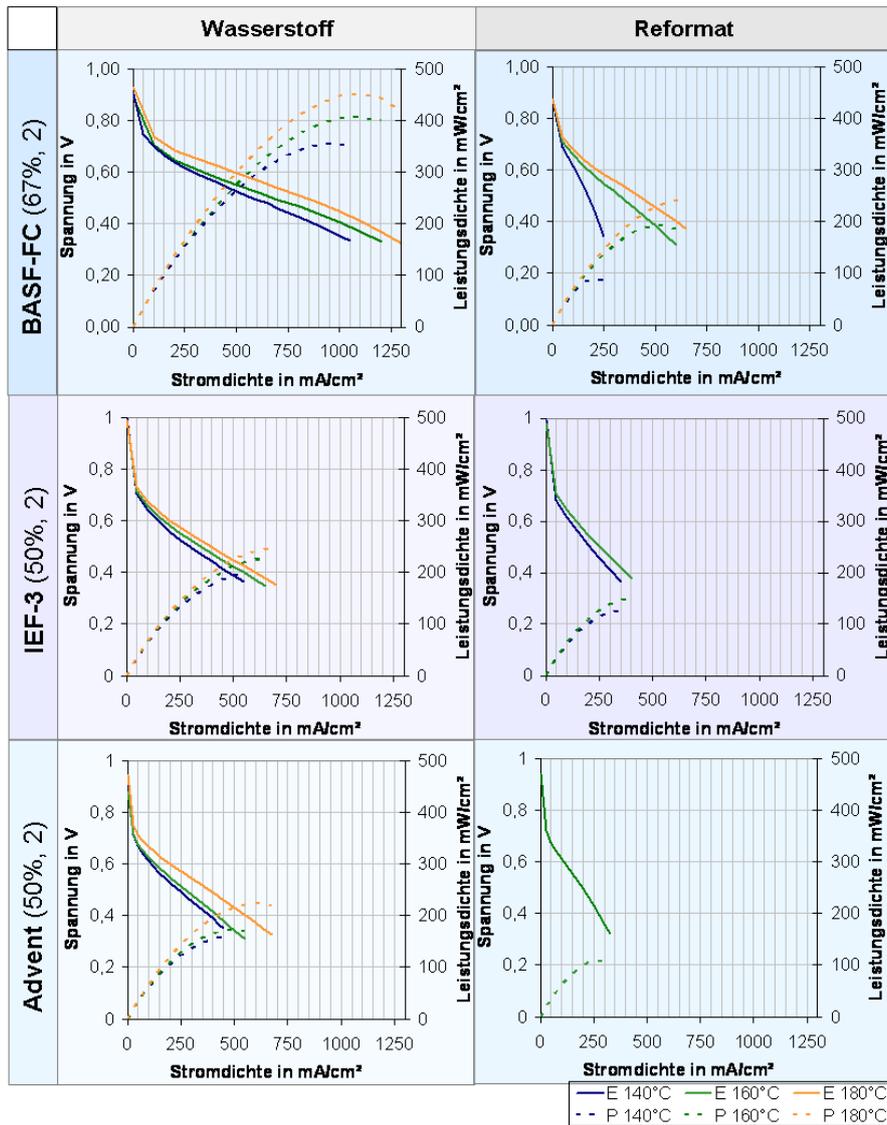


Abbildung 6-3: Spannung und Leistungsdichte über der Stromdichte abhängig von der MEA und der Temperatur (Ergebnisse IEF-3 aus [77]) nach der Einfahrzeit

Die CO-Toleranz der MEAs (Vergleich Abschnitt 3.2.1.2, S. 24), also die Leistung im Reformatbetrieb bezogen auf den Wasserstoffbetrieb bei 600 mV, liegt für eine Betriebstemperatur von 160 °C für alle getesteten MEAs bei 70 %. Aus dem Vergleich der Kurven ergeben sich sowohl für die verschiedenen Temperaturen als auch für Wasserstoff und Reformat die besten Leistungen für die BASF-FC-MEA, gefolgt von der IEF-3 MEA und der Advent-MEA. Somit werden die Ergebnisse für den Wasserstoffbetrieb bei 160 °C (siehe Abbildung 6-2) auch im Reformatbetrieb bestätigt.

Damit wird die BASF-FC-MEA als beste MEA für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Stackkonzepte eingesetzt. Daher wird an dieser Stelle auch der Einfluss der Brenngasnutzung auf diese MEA diskutiert. In der Abbildung 6-4 ist die Spannung und Leistungsdichte in Abhängigkeit von der Stromdichte für den Betrieb mit trockenem Reformat und Luft dargestellt.

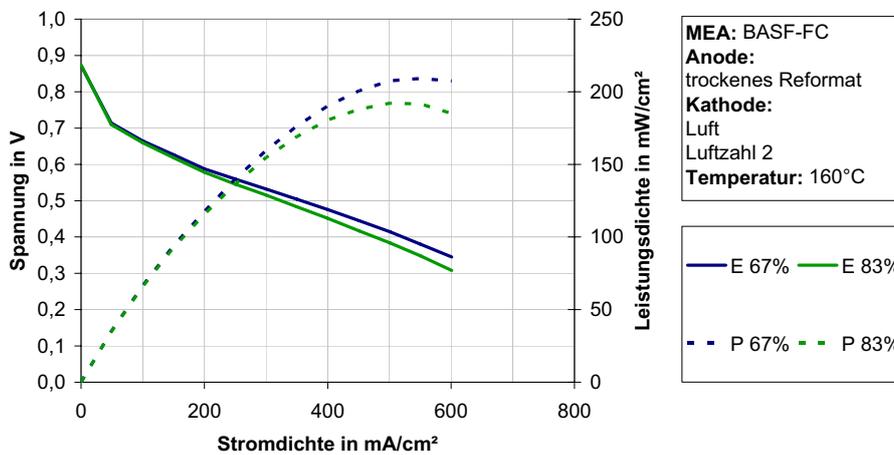


Abbildung 6-4: Spannung bzw. Leistungsdichte über der Stromdichte in Anhängigkeit von der Brenngasnutzung für die BASF-FC-MEA bei 160 °C

Die Kurve für die höhere Brenngasnutzung von 83 % fällt mit $-0,67 \text{ Vcm}^2/\text{mA}$ im Vergleich zu $-0,6 \text{ Vcm}^2/\text{mA}$ für eine Brenngasnutzung von 67% stärker ab. Im Bereich des Betriebspunktes von 600 mV liegt der Unterschied zwischen den Zelleistungen bei 7 mW/cm^2 und ist somit so gering, dass der Stackbetrieb mit 83 % realisierbar ist.

Da die MEA von BASF-FC die besten Leistungen zeigt und sich darüber hinaus HT-PEFC-Stacks für den Betrieb mit Reformat bei einem Brennstoffnutzungsgrad von 83 % verwirklichen lassen, wird die Untersuchung der Stackkonzepte im Rahmen der vorliegenden Arbeit mithilfe dieser MEAs durchgeführt. Die Alterung dieser MEA wurde aus der elektrochemischen Charakterisierung zu $80 \mu\text{V/h}$ im Wasserstoff-Luftbetrieb mit 160 °C bei einer Stromdichte von 200 mA/cm^2 ermittelt.

6.2 Shortstackuntersuchungen der Stackkonzepte I und III

Nach der Auswahl der MEA werden nun sowohl das Stackkonzept I als auch das Stackkonzept III mithilfe von Shortstackversuchen beurteilt. Dazu werden die jeweiligen Stackkonzepte aus den in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Komponenten mit reduzierter Zellzahl aufgebaut. Diese sogenannten Shortstacks sind in Abbildung 6-5 dargestellt und bestehen im Falle des Stackkonzeptes I aus fünf und für das Stackkonzept III aus drei Zellen. Beide Stacks haben somit eine aktive Fläche von etwa 1000 cm².

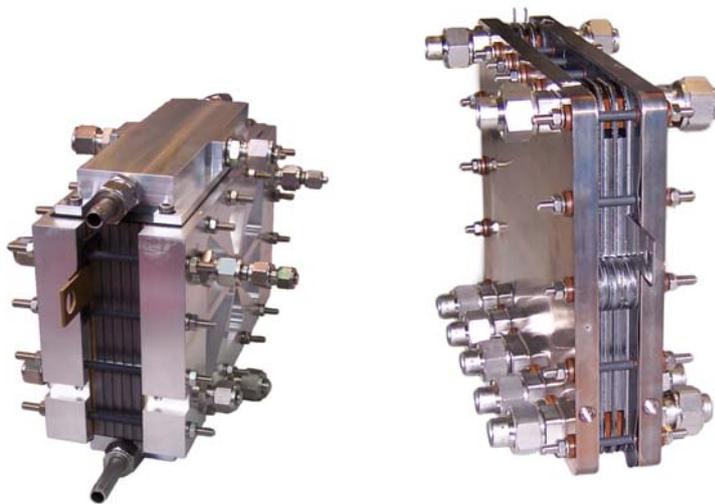


Abbildung 6-5: Shortstack Stackkonzept I mit fünf Zellen (links), Shortstack Stackkonzept III mit drei Zellen (rechts)

6.2.1 Messapparatur und Wahl der Betriebsparameter

Die Shortstacks werden im Rahmen dieser Arbeit in einem Messtand der Firma Hydrogenics des Typs G 9205 untersucht (siehe Abbildung 6-6), der eine Versorgung der Anode mit Wasserstoff, Reformat oder einem Gemisch aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Stickstoff ermöglicht. Die Kathode wird mit Luft gespeist. Beide Reaktanden können, bevor sie in den Stack gelangen, vorgewärmt werden. Als Kühlmedium kommt Ucotherm zum Einsatz, als Spülgas steht sowohl auf der Anode als auch auf der Kathode Stickstoff zur Verfügung. Es ist möglich die Stacks mit bis zu 400 A Strom zu belasten; dies entspricht für das Stackkonzept I einer Stromdichte von 2000 mA/cm² und 1200 mA/cm² für das Stackkonzept III. Dabei können gleichzeitig bis zu zehn Einzelzellspannungen aufgenommen werden. Zur Untersuchung des luftgekühlten Shortstacks des Stackkonzeptes I wurde ein Einzelzellmesstand mit einem Luftherhitzer und Lüfter, größeren Durchflussreglern sowie einer Einzelzellüberwachung für fünf Zellen ergänzt (siehe Abbildung 6-6). Damit kann ein fünfzelliger Shortstack bis zu einer Stromdichte von 600 mA/cm² untersucht werden.

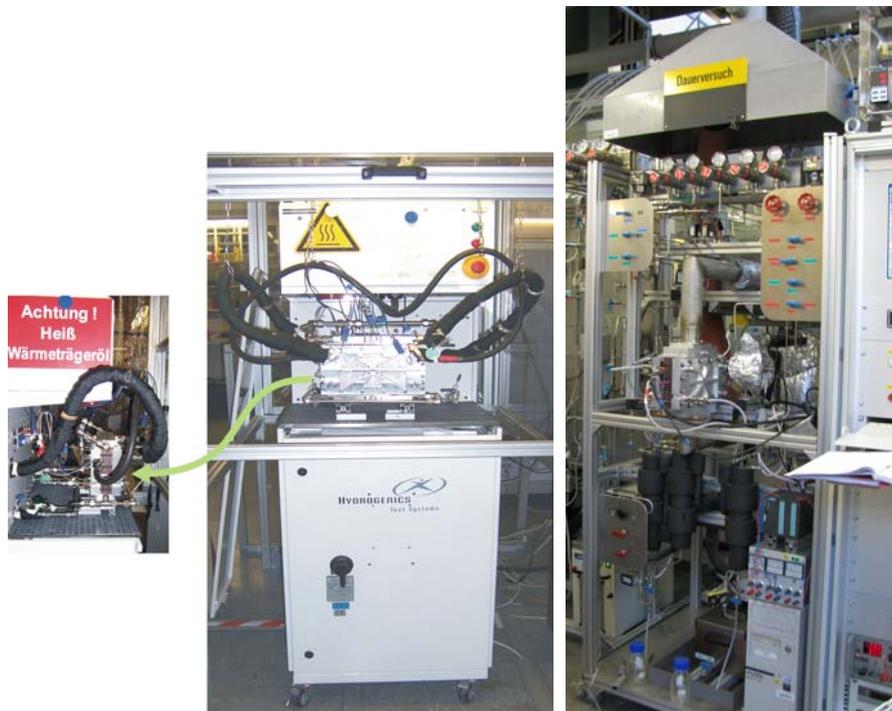


Abbildung 6-6: Shortstackmessstand; links: Hydrogenics G9205 ölgekühlt, rechts: Shortstackmessstand luftgekühlt

Auch für die Shortstackmessungen wurden die Betriebsbedingungen und die Messprozedur auf Basis des IEF-3-Standards (Vergleich Abschnitt 6.1.1) gewählt: Betriebstemperatur 160 °C, Brenngasnutzung 50 %, Luftzahl 2. Im Laufe der Untersuchungen wurden die Betriebstemperatur, die Gaszusammensetzung sowie Brenngasnutzung und Luftzahl variiert. Die angestrebte Versuchszeit betrug 1000 h, um auch Alterungsphänomene des Stacks oder einzelner Zellen untersuchen zu können.

6.2.2 Shortstackmessungen Stackkonzept I

Für die Untersuchungen des Stackkonzeptes I wurden sieben fünfzellige Shortstacks (siehe Tabelle 6-1) aufgebaut und sechs von ihnen elektrochemisch charakterisiert. Zusätzlich wurden diese Shortstackversuche durch einen Scale up ergänzt.

Tabelle 6-1: Überblick Shortstacks des Stackkonzeptes I

Bezeichnung	BPP-Material	Kühlmedien-seitige Dichtung Reaktanden Manifolds	Kühlmedium	Strömungs-führung Reaktanden	Betriebszeit in h	Leistung (H ₂ 50% / Luft 2; ~160°C) in mW/cm ² @600 mV
StackII-2009-1	Eisenhuth BBP-4	O-Ringe (2 Nm)	-	-	Montage-Vor-versuch	-
StackII-2009-2	Eisenhuth BBP-4	O-Ringe (2 Nm)	Ucotherm	z-förmig	10	238
StackII-2009-3	Eisenhuth BBP-4	O-Ringe (4 Nm)	Ucotherm	z-förmig	50	178,8
StackII-2009-4	Eisenhuth BBP-4	Sigraflex + Srintec (4 Nm)	Ucotherm	z-förmig	1000	268,8
StackII-2009-5	Eisenhuth BBP-4	Sigraflex + Srintec (5 Nm)	Ucotherm	z-förmig / u-förmig	1000 (600 / 400)	262,8
StackII-2009-6	Eisenhuth BBP-4	Sigraflex + Srintec (5 Nm)	Luft	z-förmig	500	231,2
StackII-2009-7	Eisenhuth BBP-4	Sigraflex + Srintec (5 Nm)	Ucotherm	z-förmig	500	232,2

6.2.2.1 Bewertung Dichtungskonzepte

Die Shortstacks StackII-2009-2 bis -5 unterscheiden sich vor allem in ihrem ölseitigen Dichtkonzept. Für StackII-2009-2 und -3 wurden die Manifolds mithilfe von O-Ringen gedichtet, während für alle anderen Stacks eine Sigraflex-Flächendichtung eingesetzt wurde. Die MEA wurde gegenüber der Kühlmedienhaube und der Umgebung zusätzlich mit Srintec 901 gedichtet. Das Srintec wurde dazu nach dem Verspannen des Stacks in eine Dichtungsspalt zwischen den Bipolarplatten eingebracht (siehe Abbildung 6-7 unten).

Um den Dichtungsspalt zu erzeugen ohne den Fertigungsaufwand für die BPP zu erhöhen ist zwischen der Fläche der Bipolarplatte und der MEA bzw. MEA-Dichtung ein Versatz von 1 mm vorgesehen, aus dem sich der entsprechende Spalt ergibt (Vergleich Abbildung 6-7 oben).

Das Drehmoment zur Montage des Stacks wurde von 2 bis 5 Nm variiert. Im Fall der mit O-Ring gedichteten Stacks StackII-2009-2 und StackII-2009-4 wurde das Drehmoment von 2 auf 4 Nm erhöht, nachdem im Betrieb des StackII-2009-2 bereits nach 10 h Leckagen sowohl im Bereich der MEA als auch nach außen auftraten. Trotz des höheren Anzugsmomentes wurde auch der StackII-2009-3 ölseitig undicht. Der Vergleich der O-Ring gedichteten Stacks StackII-2009-2 und StackII-2009-3 zeigt, dass ein höheres Anzugsmoment bei der Montage die Lebensdauer des Stacks zwar von 10 auf 50 h erhöht, jedoch eine Verringerung der Leistung verursacht (siehe Tabelle 6-1).

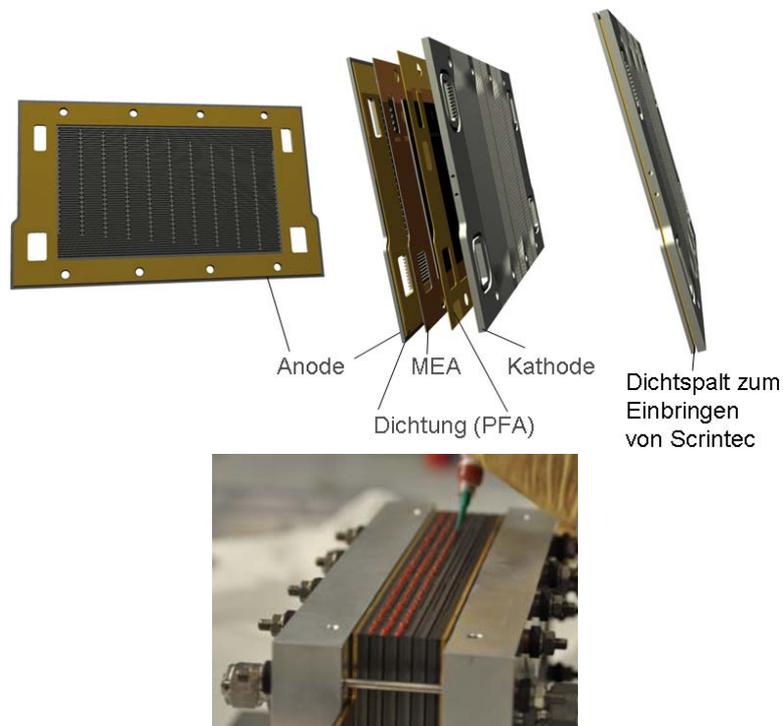


Abbildung 6-7: oben: Dichtspalt zum Einbringen von Srintec; unten: Aufbringen der Srintec-Dichtung

Der Vergleich von StackII-2009-2 und StackII-2009-3 mit StackII-2009-4 zeigt, dass sowohl die Leistung als auch die Lebensdauer der Stacks durch den Wechsel der Dichtung von O-Ringen auf die Dichtungskombination aus Sigraflex und Srintec positiv beeinflusst werden. Die Verbesserung der Leistung um etwa 10 % und vor allem die um den Faktor zwanzig höhere Langzeitstabilität wird durch StackII-2009-5 bis -7 reproduzierbar bestätigt. Der positive Einfluss der Sigraflex/Srintec-Dichtungen auf die Lebensdauer ist auf die Verhinderung von Kühlmedienleckagen zurückzuführen, während die erhöhte Leistung wahrscheinlich durch die bessere elektrische Kontaktierung des elektrisch leitfähigen Sigraflex¹ und die gegenüber den O-Ringen gleichmäßigere Verteilung des Anpressdruckes auf die aktive Fläche bedingt ist. Damit hat sich das Dichtungskonzept auf Basis der Kombination aus Sigraflex und Srintec eindeutig gegenüber dem O-Ring-Konzept durchgesetzt und wird sowohl für den Aufbau weiterer Shortstacks im Rahmen dieser Arbeit verwendet, als auch darüber hinaus für den 5 kW-Stack empfohlen.

6.2.2.2 Wasserstoffbetrieb und Kühlung mit Wärmeträgeröl

StackII-2009-4 wurde mit Wasserstoff und Luft mit einer Brennstoffnutzung von 50 %, einer Luftzahl von 2 bei 450 mA/cm^2 und einer Temperatur von 160 °C über 1000 h betrieben.

Der eingestellte Kühlmedienstrom von $1,5 \text{ l/min}$ entspricht gemäß der Auslegung einer Temperaturdifferenz von 10 °C des Kühlmediums (siehe Abschnitt

5.2.1). Zur Verifizierung der Auslegung des Wärmemanagements sowie des Druckverlustes des Kühlmediums wurde sowohl die Temperatur als auch der Ein- und Ausgangsdruck während der Messungen überprüft. Der gemessene Druckverlust des Kühlmediums bewegt sich mit 5 mbar im erwarteten Bereich. Zur Messung des Temperaturgradienten wurde zusätzlich zur Ein- und Ausgangstemperatur des Wärmeträgeröls der Temperaturgradient über einem Kühlflowfield ermittelt. Dazu wurde die in Abbildung 6-8 dargestellte Temperaturmessplatte in den Stack integriert. Die Messplatte verfügt über vier gleichmäßig über der Höhe der Bipolarplatte verteilte Messstellen.

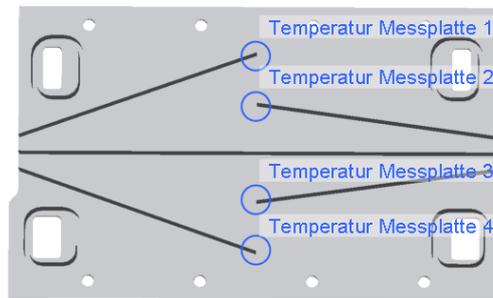


Abbildung 6-8: Temperaturmessstellen der Temperaturmessplatte

Die Abbildung 6-9 zeigt das Lastprofil des StackII2009-4 und den korrespondierenden Temperaturverlauf über der Temperaturmessplatte sowie die Kühlmedienein- und ausgangstemperaturen. Der Temperaturgradient über den Temperaturmessstellen überschreitet den Zielwert von 10 °C weder während der Aufnahme von U-j-Kennlinien noch während des stationären Betriebs.

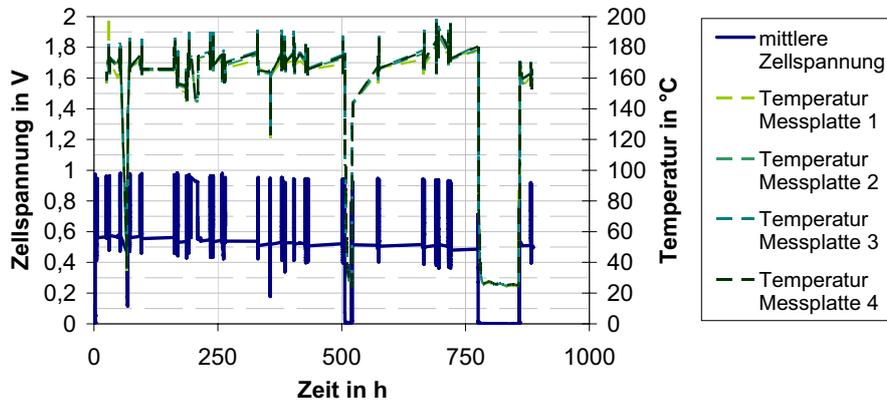


Abbildung 6-9: Last- und Temperaturprofil des StackII2009-4

Die Abbildung 6-10 zeigt links den Temperaturgradienten und die mittlere Zellspannung im Betrieb mit Wasserstoff und Reformat (Brenngasnutzung: 50 %) in Abhängigkeit von der Zeit und links den sich ergebenden Einfluss des Temperaturgradienten auf die mittlere Zellspannung. Die Kathode wurde mit Luft (Luftzahl: 2) versorgt. Die Eingangstemperaturen der Reaktanden und des Wärmeträgeröls lag bei 160 °C.

Für den Betrieb mit Wasserstoff ist kein Zusammenhang zwischen dem Temperaturgradienten und der Zellspannung feststellbar. Im Gegensatz dazu zeichnet sich ein positiver Einfluss höherer Temperaturgradienten auf die Zellspannung im Betrieb mit Reformat ab. Die Gründe dafür können zum einen in der erhöhten mittleren Stacktemperatur als auch in dem positiven Effekt des durch den Gleichstrom von Reaktanden und Kühlmedium aufgeprägten Temperaturprofils auf die CO-Toleranz zu suchen sein (Vergleich Abschnitt 5.2.1).

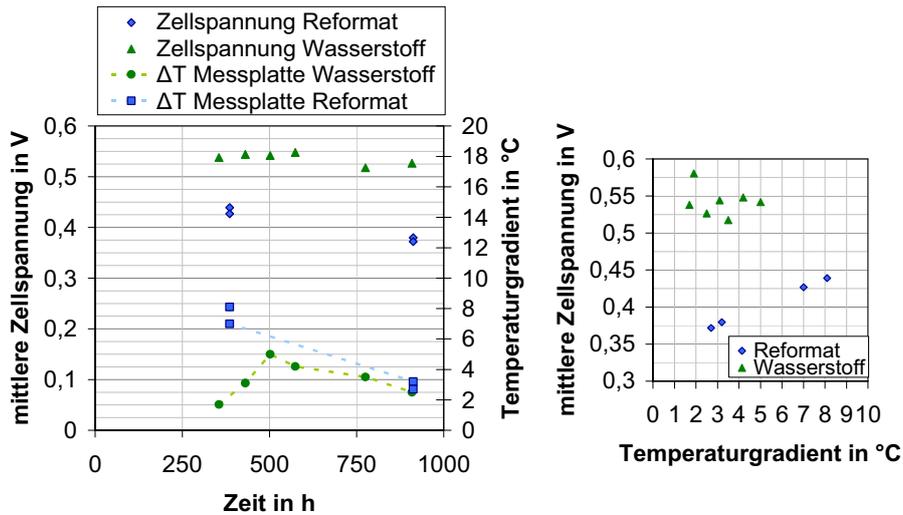


Abbildung 6-10: links: mittlere Zellspannung und Temperaturgradient abhängig von der Zeit; rechts: mittlere Zellspannung abhängig vom Temperaturgradienten; Betriebsbedingungen: 450 mA/cm²; Eingangstemperaturen: 160 °C, Anode: H₂ oder synthetisches Reformat, Brenngasnutzung 50 %; Kathode: Luft, Luftzahl 2

Zur Bewertung des Betriebsverhaltens des Stacks wurde nicht nur die Anodengaszusammensetzung, sondern auch die Stöchiometrie und die Temperatur variiert. Eine Zusammenfassung des Stackbetriebs des StackII2009-4 ist in Abbildung 6-11 in Form des Lastprofils und der Alterung dargestellt. Dabei findet für das Lastprofil und die Alterungs-Kennlinie nur der Bereich nach der Einfahrzeit von 100 h Beachtung.

Die Alterungs-Kurve, die die Einzelzellspannungen in Abhängigkeit von der Betriebszeit zeigt, basiert auf dem Betrieb bei 160 °C mit Wasserstoff (Brenngasnutzung 50 %) und Luft (Luftzahl: 2). Während der elektrochemischen Charakterisierung in Form von U-j-Kennlinien wurde wie im Lastprofil erkennbar von den festgelegten Betriebsbedingungen abgewichen. Die im Lastprofil sichtbaren Stillstandzeiten sind auf Wartungsarbeiten des Messstandes zurückzuführen, bei denen sowohl die Medienzufuhr als auch das Wärmemanagement unterbrochen wurde. Die Leistung des Stacks wurde durch dadurch nicht negativ beeinflusst. Somit zeichnet sich der Shortstack auch im Falle eines Systemausfalls durch ein robustes Verhalten aus.

Die Alterung der Zellen 1 und 5 beträgt $90 \mu\text{V/h}$ und liegt damit etwa $20 \mu\text{V/h}$ über der Alterung der anderen Zellen. Für den StackII-2009-4 liegt die über alle Zellen gemittelte mittlere Alterung bei $85 \mu\text{V/h}$ und stimmt somit gut mit dem für die Einzelzellen ermittelten Wert überein.

Die Zelle 1 fiel über den gesamten Stackbetrieb durch ein geringeres Spannungsniveau auf, während sich die anderen Zellen durch ein gleichmäßiges Spannungsniveau auszeichnen. In den folgenden Stackuntersuchungen ist zu klären, ob diese Spannungsdifferenz einmalig oder systematisch auftritt.

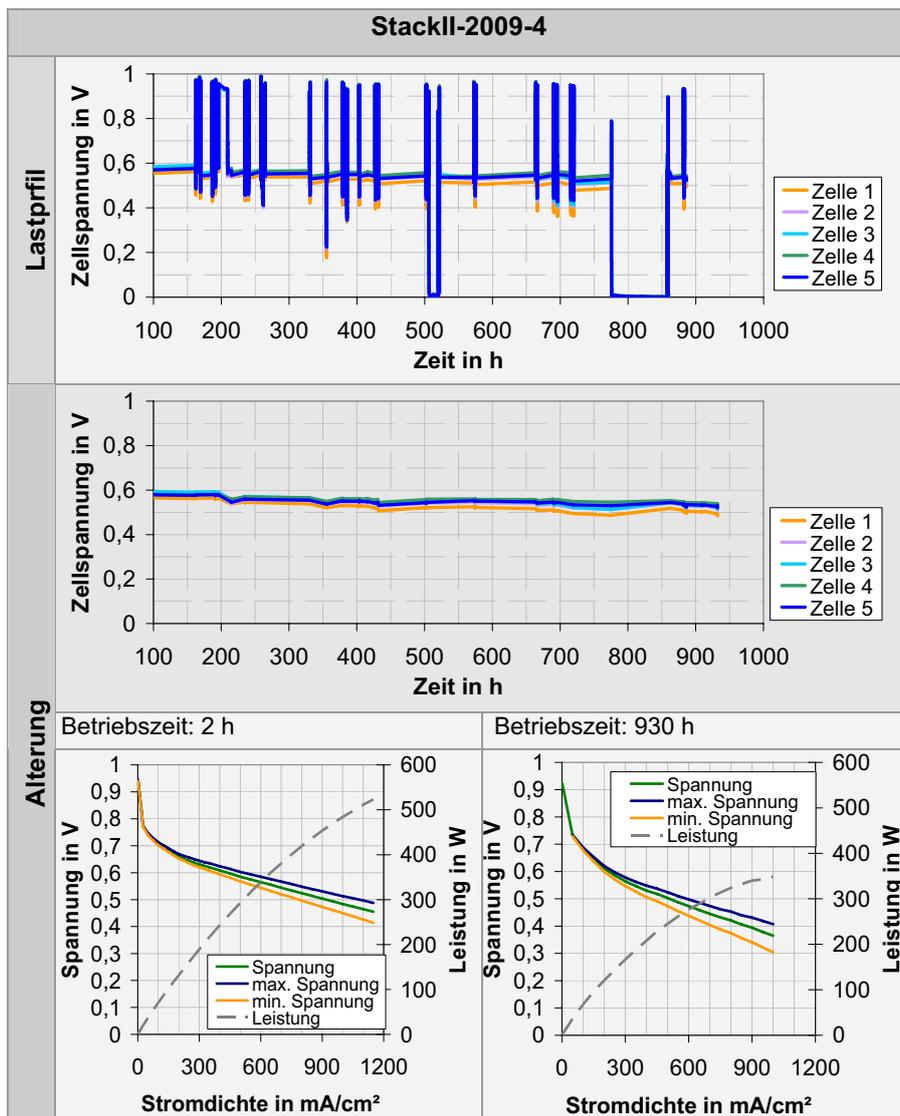


Abbildung 6-11: Lastprofil und Alterung für den StackII-2009-4

Ergänzend zu der Alterungskennlinie bei 450 mA/cm^2 ist in der Abbildung 6-11 auch die erste und letzte U-j-Kennlinie nach 2 bzw. 930 h Betriebszeit dargestellt. Dabei ist neben der gemittelten Spannung auch die minimale und maximale Zellspannung aufgeführt. Dabei zeigt, wie bereits im Lastprofil und der Alterungskennlinie festgestellt, die Zelle 1 die minimale Leistung, während sich die Zelle 3 über dem gesamten Bereich der Stromdichte durch die höchste Spannung auszeichnet.

Aus dem Vergleich der Spannungs- und Leistungskurven nach 2 bzw. 930 h (Vergleich Abbildung 6-12) ergibt sich ein Leistungsabfall von $0,22 \text{ W/h}$ bzw. $0,13 \text{ W/h}$ für eine Spannung von 500 mV bzw. 600 mV . Die mittlere Leistungsdichte im Stack liegt mit 260 W (bei 600 mV) etwas höher als die im Einzelversuch ermittelte Leistung.

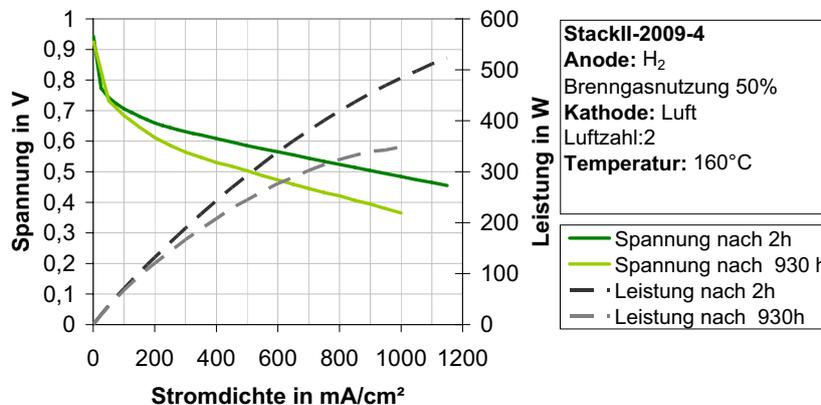


Abbildung 6-12: Vergleich der Spannungen und Leistungen des StackII-2009-4 nach 2 h und 930 h

Bei der elektrochemischen Charakterisierung des StackII-2009-4 wurde auch der Einfluss der Temperatur und der Luftzahl auf den Stack untersucht (siehe Anhang A 5.1). Dazu wurde die Temperatur von 140 bis 180°C in 10°C -Schritten erhöht und jeweils eine U-j-Kennlinie aufgenommen. Dabei ergab sich bei 450 mA/cm^2 mit steigender Temperatur ein Leistungsanstieg von $2,2 \text{ \%}/\text{K}$. Auch die Variation der Brenngasnutzung von 50 \% bis 80 \% hatte nur einen geringen Einfluss auf die Leistung, sodass die gewünschte Brenngasnutzung von 83 \% im Wasserstoffbetrieb keine Probleme bereitet.

6.2.2.3 Reformatbetrieb und Kühlung mit Wärmeträgeröl

Nach der erfolgreichen Untersuchung des Stackbetriebs mit Wasserstoff wurden die Messungen anhand des StackII-2009-5 mit synthetischem Reformat wiederholt; d. h. die Betriebstemperatur von 160°C , die Brennstoffnutzung von 50 \% und die Luftzahl von 2 blieben erhalten, sofern die elektrochemische Charakterisierung keine anderen Betriebsbedingungen erforderte. Der anfängliche Wasserstoffbetrieb zum Einfahren der Zellen weicht nicht von dem des StackII-2009-4 ab. Nach diesen 110 h wurde der Stackbetrieb auf trockenes Reformat mit einer CO -Konzentration von 1 \% umgestellt (Vergleich Abbildung 6-13). Um

weiterhin ein Spannungsniveau zwischen 500 und 600 mV zu realisieren, wurde die Stromdichte von 450 mA/cm^2 auf 250 mA/cm^2 gesenkt. Die CO-Toleranz des Stacks stimmt mit den in den Einzelzellversuchen ermittelten 70 % überein (siehe Abbildung 6-3).

Die Alterung des Stacks im Betrieb mit Reformat liegt bei etwa $90 \mu\text{V/h}$. Dabei ist eine um etwa $10 \mu\text{V/h}$ höhere Alterung der Zelle 1 zu beobachten. Damit stimmt die Alterung des StackII-2009-5 mit der des StackII-2009-4 überein.

Die im Lastprofil in Abbildung 6-13 erkennbaren Stillstandszeiten sind größtenteils auf Ausfälle des Messstandes zurückzuführen, die auch den StackII-2009-5 nicht negativ beeinflussen.

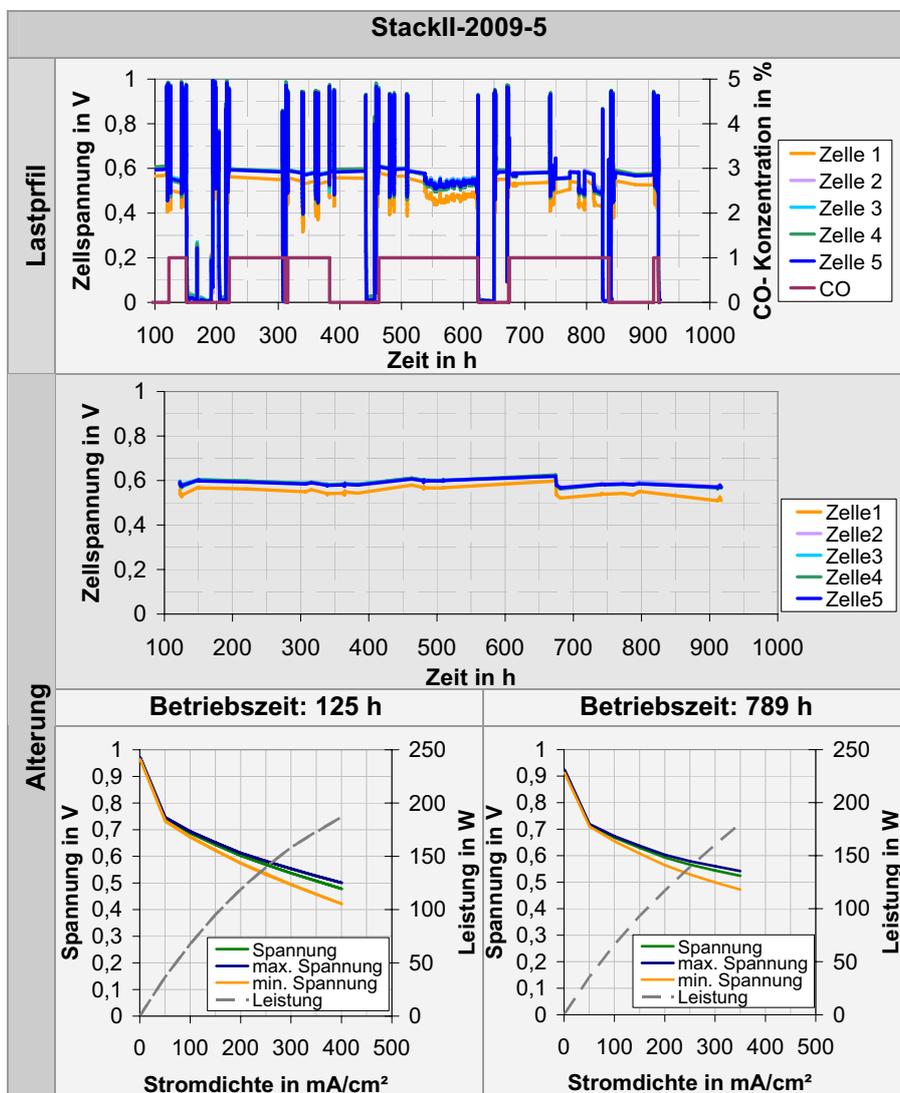


Abbildung 6-13: Lastprofil und Alterung des StacksII-2009-5

Da die Zelle 1 auch im StackII-2009-5 wie bereits beim StackII-2009-4 ein geringeres Spannungsniveau aufweist, wurde nach 624 h ein Umbau der Reaktandenversorgung vorgenommen, um ein Versorgungsproblem aufgrund der Strömungsführung in den Manifolds als Grund für das erneut niedrigere Spannungsniveau der Zelle 1 auszuschließen. Die Zelle 1 lag vor dem Umbau am Reaktandenausgang, während die Reaktanden nach dem Umbau von beiden Seiten in den Stack einströmten. Die Zelle 1 befindet sich nun also am Eingang der Reaktandenversorgung. Jedoch weist sie auch nach dem Umbau eine deutlich niedrigere Zellspannung auf (Vergleich Abbildung 6-13). Der Umbau beeinflusst dabei alle Zellen gleichermaßen; so sinkt die Spannung aller Zellen, nachdem sie zunächst bis zur Betriebszeit von 624 h anstieg, nach der Wiederinbetriebnahme wieder auf das anfängliche Spannungsniveau von etwa 500 mV ab. Da sich in der Spannungsdifferenz der Zelle 1 nach dem Umbau keine Änderung zeigte, müssen auch andere Ursachen für dieses Verhalten in Betracht gezogen werden. Ein Grund für die auftretende Spannungsdifferenz kann beispielsweise durch den Assemblierungsprozess, beispielsweise durch unterschiedliche Anpressdrücke, bedingt sein; dies kann jedoch erst bei der Charakterisierung eines neuen Stacks überprüft werden.

Daher wurde die Reihenfolge der Zellmontage für StackII-2009-6 und StackII-2009-7 umgekehrt; d. h. die Assemblierung wurde mit Zelle 5 und nicht wie bei StackII-2009-4 und -5 mit Zelle 1 begonnen, um den Einfluss der Stackmontage auf die Zellen und dabei insbesondere auf die Leistung der Zelle 1 zu untersuchen. Bei der Untersuchung von StackII-2009-6 und -7 verringerte sich die Zelleistung der Zelle 5 auf das Niveau der Zelle 1, das weiterhin unter den Spannungen der Zellen 2 bis 4 liegt. Die Leistungsdifferenz der Zelle 1 und 5 zu den übrigen Zellen ist jedoch im Vergleich zu StackII-2009-4 und -5 geringer (siehe Abbildung 6-16). Damit besteht eindeutig ein Zusammenhang zwischen der Stackmontage und der Zelleistung. Allerdings kann nur das abweichende Verhalten der zuerst verbauten Zelle 5 durch die Montage erklärt werden, während das immer noch abweichende Spannungsniveau der Zelle 1 auf einen anderen Effekt, beispielsweise durch die Temperaturverteilung, hinweist. So zeigen erste Messungen mithilfe einer Thermokamera einen deutlichen Abfall der Endplatten- gegenüber den Zelltemperaturen (siehe Anhang A 5.2 Abbildung 8-15); dadurch kann insbesondere die Zelltemperatur der Zellen 1 und 5 beeinflusst werden. Zur Klärung der auftretenden Spannungsdifferenz sind im Anschluss an diese Arbeit weitere detaillierte Untersuchungen notwendig.

Während des Stackbetriebs von StackII-2009-5 wurde auch die Brenngasnutzung von 83 % unter Verwendung von trockenem Reformat untersucht. Die Abbildung 6-14 zeigt die U-j-Kennlinie für die Brenngasnutzung von 50 % und 83 % bei einer Temperatur von 160 °C und einer Luftzahl von 2. Aus dem Vergleich der beiden U-j-Kennlinien ergibt sich ein leichter Leistungsverlust von maximal 10 W (bei 500 mA/cm²), also von 4 %. Damit ist ein Stack mit der gewünschten Brenngasnutzung von 83 % bei einer Betriebstemperatur von 160 °C mit dem Stackkonzept I realisierbar.

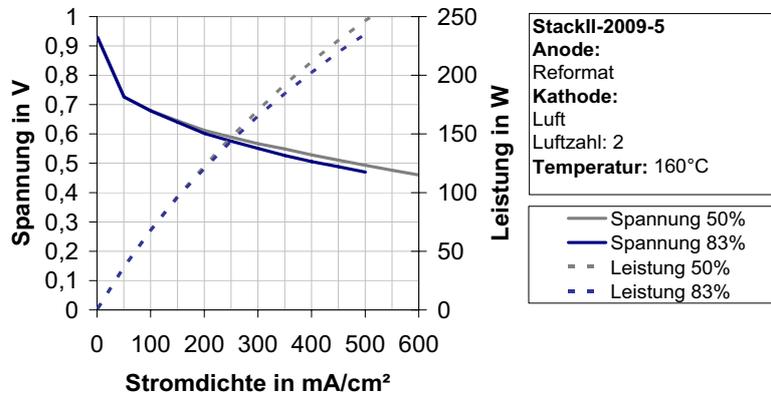


Abbildung 6-14: Vergleich der U-j-Kennlinie für einen Brennstoffnutzungsgrad von 50 und 83%

Nachdem sich das Stackkonzept I auch im Betrieb mit Reformat bei geringen Brenngasnutzungen bewährt hat, wurden im Laufe des Betriebs von StackII2009-7 weitere Messungen unter Verwendung von Reformat vorgenommen. So wurde der Temperatureinfluss auf die Stackleistung bei abweichender CO-Konzentration von 2 % untersucht. Dazu wurde der Stack mit Reformat standardisierter Zusammensetzung und Reformat mit 2% CO bei verschiedenen Temperaturen charakterisiert (siehe Abbildung 6-15).

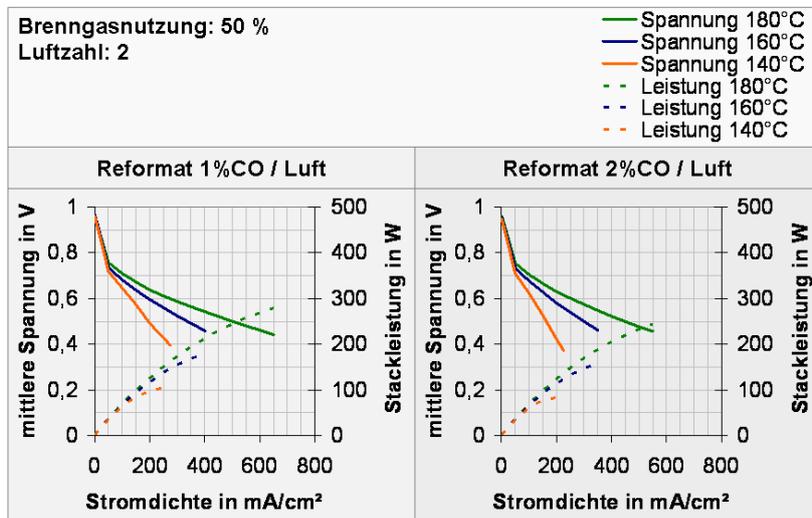


Abbildung 6-15: Vergleich der U-j-Kennlinie mit Reformat mit 1 bzw. 2 % CO für verschiedene Temperaturen

Sowohl für den Betrieb mit Reformat (1 % CO) als auch für den Betrieb mit Reformat mit 2 % CO zeigte sich eine stärkere Temperaturabhängigkeit als für Wasserstoff (Vergleich StackII2009-4). So liegt die Spannungsdifferenz für die Temperaturen von 140 °C und 160 °C bei der Stromdichte von 200 mA/cm² im

Reformatbetrieb mit 100 mV etwa 50 mV über der im Wasserstoffbetrieb; dieser Unterschied zum Wasserstoffbetrieb steigert sich mit 2 % CO auf 100 mV.

Insbesondere im Hinblick auf die Leistung sind mit der Temperatursteigerung von 160 °C auf 180 °C deutliche Vorteile verbunden. So kann sowohl im Betrieb mit 1 % CO als auch mit 2 % CO die gewünschte Leistung von 250 W bei 500 mV realisiert werden, während die Leistung bei 160 °C 75 bzw. 100 mW hinter diesem Ziel zurückbleibt. Diesem Vorteil steht jedoch eine gegenüber dem Betrieb bei 160 °C um 40 $\mu\text{V/h}$ erhöhte Alterung von 125 $\mu\text{V/h}$ gegenüber. Damit reduziert sich die prognostizierte Lebensdauer, also die Zeitspanne in der sich die Stackleistung um maximal 1/3 verringert, durch den Betrieb mit 180 °C gegenüber dem mit 160 °C um 30 %.

6.2.2.4 Wasserstoffbetrieb und Kühlung mit Luft

Im Anschluss an die Untersuchungen des ölgekühlten Stackkonzeptes I wird das luftgekühlte Stackkonzept I mithilfe des Shortstacks StackII-2009-6 überprüft. Die Betriebsbedingungen (160 °C, Wasserstoff (Brenngasnutzung: 50 %) und Luft (Luftzahl: 2)) entsprechen dabei denen von Stack II-2009-4. Allerdings ist die elektrochemische Charakterisierung durch die Last auf Ströme von 90 A ($\sim 450 \text{ mA/cm}^2$) beschränkt.

Die Abbildung 6-16 zeigt die Alterungskurve des luftgekühlten StackII-2009-6 und zum Vergleich die des StackII-2009-4. Für die kurze Betriebszeit von 500 h des StackII-2009-6 war nicht der Stack an sich, sondern die Messstandsperipherie ursächlich.

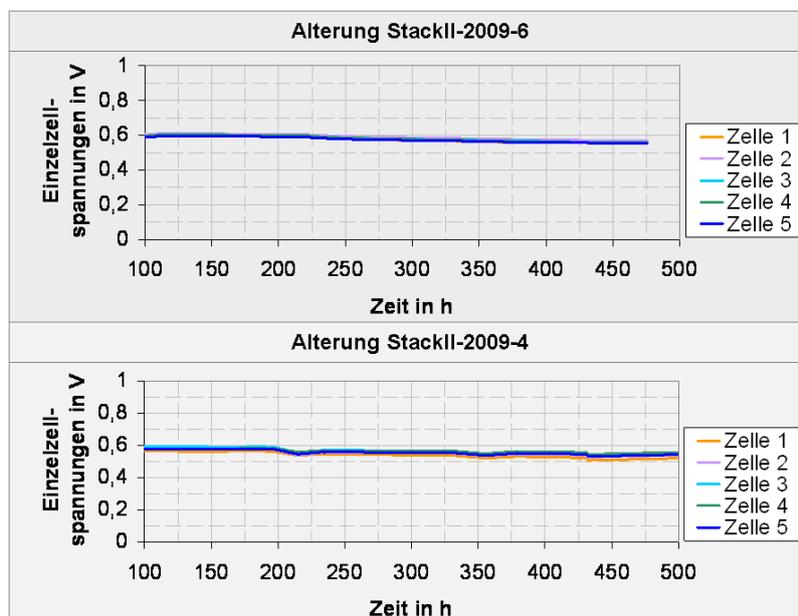


Abbildung 6-16: Vergleich der Alterung des luftgekühlten StackII-2009-6 mit der des ölgekühlten StackII-2009-4

Die Alterung der Zellen 5 und 1 stimmt mit $90\mu\text{V/h}$ überein und weicht damit etwa $10\mu\text{V/h}$ von den übrigen Zellen ab. Die mittlere Alterung des luftgekühlten StackII-2009-6 liegt mit $85\mu\text{V/h}$ im selben Bereich wie die des StackII-2009-4.

Auch der Vergleich der Leistungen der beiden Stacks StackII-2009-6 und StackII-2009-4 in Abbildung 6-17 zeigt über der gesamten Stromdichte keinen Unterschied zwischen dem luftgekühlten und dem ölgekühlten Stack.

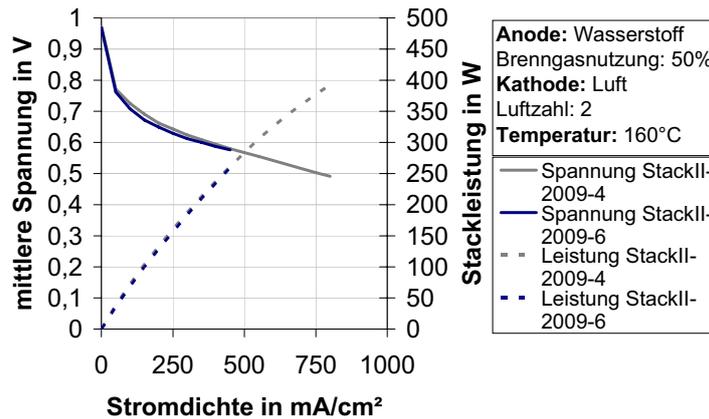


Abbildung 6-17: Vergleich der U-j-Kennlinien des luftgekühlten StackII-2006 mit der des ölgekühlten StackII-2009-4

Während der Shortstackversuche zeigte sowohl das ölgekühlte als auch das luftgekühlte Stackkonzept I im Wasserstoff- sowie Reformatbetrieb bei verschiedenen Temperaturen und stöchiometrischen Verhältnissen ein stabiles Verhalten. Die angestrebte Leistungsdichte von 250 mW/cm^2 bei einer Betriebstemperatur von 160 °C konnte dabei im Wasserstoffbetrieb bei einer Spannung von 580 mV realisiert werden, während im Reformatbetrieb unter der Voraussetzung homogener Zellspannungen 500 mV notwendig waren. Eine weitere Steigerung der Leistung konnte mithilfe einer Temperaturerhöhung erreicht werden. Die Alterung betrug unabhängig von der Reaktandengaszusammensetzung bei einer Temperatur von 160 °C $85\mu\text{V/h}$ und erhöhte sich auf $125\mu\text{V/h}$ für 180 °C .

6.2.3 Scale up Stackkonzept I

Nachdem das Betriebsverhalten des Stackkonzeptes I im Abschnitt 6.2.2 anhand von 5-zelligen Shortstacks untersucht wurde, erfolgt an dieser Stelle die Beurteilung anhand eines 14-zelligen Stacks sowie eines 24-zelligen Stacks.

Die Vorgehensweise zur elektrochemischen Charakterisierung unterscheidet sich dabei nicht von der bereits im Zusammenhang mit den Einzelzellmessungen bzw. Shortstackmessungen beschriebenen Messprozedur (Vergleich Abschnitt 6.1.1 und 6.2.1).

In der Abbildung 6-18 sind die mittleren Zellspannungen sowie die Stackleistungen des 5-zelligen StackII-2009-4, des 14-zelligen StackII2009-9 und des 24-zelligen StackII-2009-9+11 für den Betrieb mit Wasserstoff

(Brenngasnutzung 50 %) und Luft (Luftzahl 2) bei 160 °C dargestellt. Die mittleren Zellspannungen der Stacks weisen nur minimale Unterschiede von durchschnittlich 9 mV auf, sodass sich auch die Leistung entsprechend der Zellzahl erhöht. So liegt bei einer Spannung von 600 mV die Leistung des StackII-2009-4 mit 5 Zellen bei 212 W, die des StackII-2009-9 mit 14 Zellen bei 593 W und die des StackII-2009-9+11 bei 1006 W.

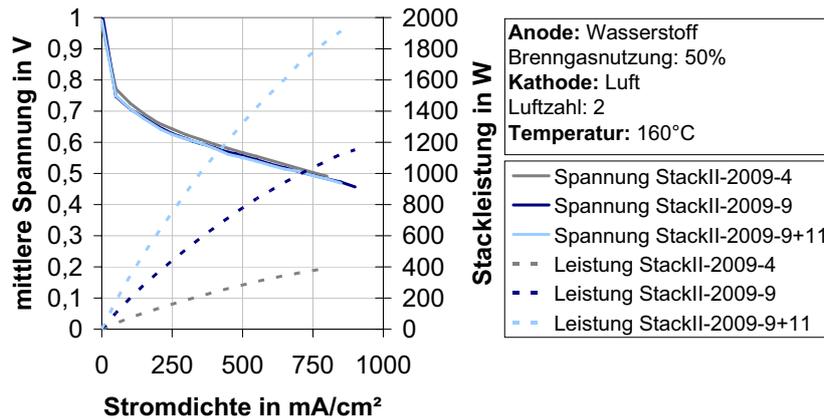


Abbildung 6-18: Vergleich Shortstacks mit 5 Zellen, 14 Zellen und 24 Zellen des Stackkonzeptes I im Betrieb mit Wasserstoff

Auch der Vergleich der Einzelspannungen im Betrieb mit synthetischem Reformat (Brenngasnutzung 50 %) und Luft (Luftzahl 2) in Abbildung 6-19 zeigt nur geringe Abweichungen im Bereich unter 510 mV. Für den angestrebten Betriebspunkt von 600 mV steigt die Stackleistung somit auch im Betrieb mit synthetischem Reformat gemäß der Zellzahl von 112 W für StackII-2009-5 auf 315 W für StackII-2009-9 und auf 520 W für StackII-2009-9+11.

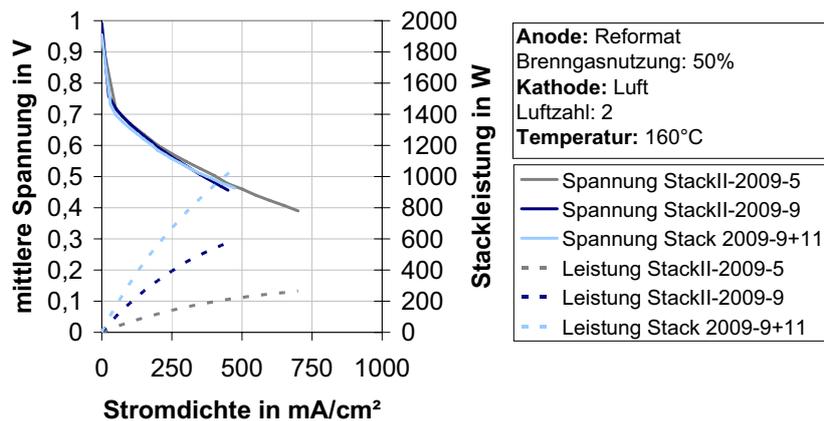


Abbildung 6-19: Vergleich Shortstack (5 Zellen) mit Stack (14 Zellen) des Stackkonzeptes I im Betrieb mit synthetischem Reformat

Die Alterung des StackII-2009-9 von 200 h ist mit 60 $\mu\text{V}/\text{h}$ ebenfalls mit der der Shortstacks (65 $\mu\text{V}/\text{h}$) vergleichbar. In einem vergleichbaren Bereich liegt auch

die Alterung des Stack II-2009-9+11 für die bisherige Betriebszeit von 250 h. Der Aufbau und die Auslegung des Stackkonzeptes I hat sich damit auch im Scale up bewährt.

6.2.4 Shortstackmessungen Shortstackkonzept III

Nach einem Montagevorversuch wurde auch das Stackkonzept III mithilfe von StackI-2009-1 elektrochemisch charakterisiert. Eine typische U-j-Kennlinie des StackI-2009-1 bei einer Temperatur von 160 °C, Wasserstoff (Brenngasnutzung: 50 %) und Luft (Luftzahl: 2) ist in Abbildung 6-20 dargestellt.

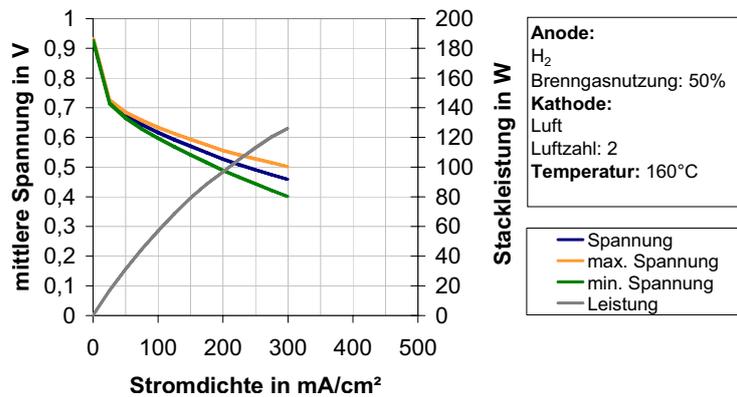


Abbildung 6-20: typische U-j-Kennlinie Stackkonzept III

In Abbildung 6-21 werden die Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung des StackI2009-1 von Stacks StackII-2009-4 gegenübergestellt. Um die Leistungen der Stackkonzepte miteinander vergleichen zu können wird die auf die aktive Fläche normierte Leistung, die sogenannte Leistungsdichte, genutzt. Dabei zeigen sich deutliche Unterschiede, so liegt die Leistungsdichte für das Stackkonzept I für eine Spannung von 600 mV bei 260 mW/cm², während das Stackkonzept III einen Wert von 60 mW/cm² aufweist.

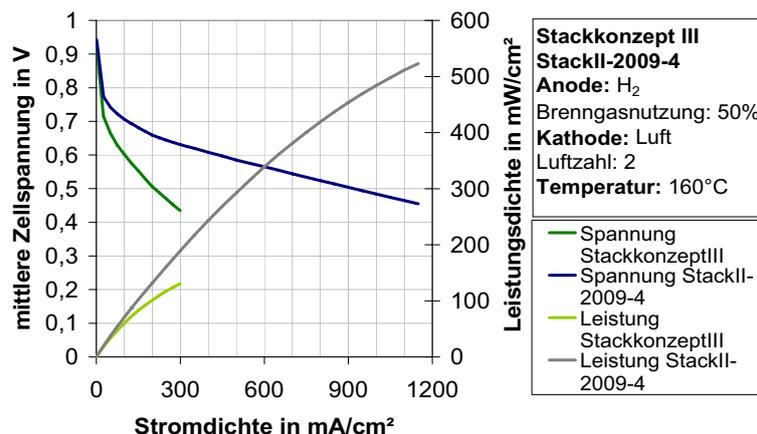


Abbildung 6-21: Vergleich der Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung von Stackkonzept I und Stackkonzept III

Aufgrund der im Vergleich sowohl zu den Einzelzellmessungen als auch zu den Untersuchungen des Stackkonzeptes I geringeren Leistungen wurde der Versuch nach zwei Tagen abgebrochen.

Die Gründe für die schlechteren Leistungswerte des Stackkonzeptes III liegen in einem Zusammenspiel verschiedener Effekte; so ist konstruktionsbedingt der Anpressdruck vom Zusammenwirken einer Vielzahl verschiedener Komponenten abhängig und daher nur schwer einstellbar. Im Gegensatz zum Stackkonzept I nehmen nicht nur die Bipolarplatten, MEAs und MEA-Dichtungen den durch die Zuganker aufgebrauchten Anpressdruck auf, sondern auch die externen Manifolds und die metallischen Kühlplatten. Dabei können beispielsweise durch Fertigungstoleranzen im Bereich der Manifolds unerwünschte Druckverhältnisse im Bereich der MEA entstehen. Im Falle der im StackI2009-1 verbauten Manifolds lag die Toleranz über der gesamten Länge von 300 mm bei einem Hundertstel Millimeter. Die Auswirkungen einer solchen abweichenden Manifoldgeometrie ist exemplarisch in dargestellt.

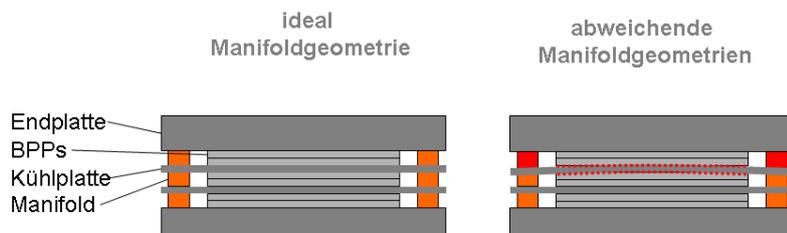


Abbildung 6-22: Auswirkungen Abweichender Manifoldgeometrien auf die Druckverteilung des Stackkonzeptes III

Die in Abschnitt 6.2 vorgestellten Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung zeigen, dass sowohl mit dem Stackkonzept I als auch mit dem Stackkonzept III ein HT-PEFC-Stack realisierbar ist. Dabei hat sich das Stackkonzept I im Vergleich mit dem Stackkonzept III zum einen bei der Montagefreundlichkeit und zum anderen bei der Leistung als vorteilhaft erwiesen. So ist die mit dem Stackkonzept I erzielte flächenbezogene Leistungsdichte im Betrieb mit Wasserstoff und Luft bei 160 °C und einer Spannung von 600 mV etwa vier mal höher als die des Stackkonzeptes III.

Dass die vorangegangenen Untersuchungen des Stackkonzeptes I auch im Vergleich zu den Einzelzellspannungen ein sehr gutes Leistungsniveau über die gesamte Betriebszeit zeigen, bestätigt auch die Auslegung der Reaktanden- und Kühlflowfields sowie der Manifolds des Stackkonzeptes I. Damit steht mit dem Stackkonzept I ein sehr gutes Stackkonzept als Basis für ein 5 kW-HT-PEFC-System zur Verfügung.

6.3 Schwachstellenanalyse und Optimierungspotenzial

Aufgrund der Leistungsdaten und des perspektivischen Potenzials wird sich die folgende Diskussion der Schwachstellen und insbesondere der Optimierungsmöglichkeiten auf dieses Stackkonzept I konzentrieren.

6.3.1 Vergleich der Ergebnisse mit dem Stand der Technik

Bevor die Optimierungsansätze diskutiert werden, soll das Stackkonzept I im wissenschaftlichen Umfeld eingeordnet werden. Dazu wurden zwei kommerziell erhältliche ölgekühlte Stacks der Firma Sartorius mit einer aktiven Fläche von 152 cm^2 pro Zelle und 10 Zellen (Sartorius ID8) bzw. 60 Zellen (Sartorius ID60) gemäß des in Abschnitt 6.2.2 vorgestellten Vorgehens vermessen. Die Alterung der Stacks liegt mit $80 \mu\text{V/h}$ im selben Bereich wie die des Stackkonzeptes I ($85 \mu\text{V/h}$), allerdings bleibt die flächenbezogene Leistungsdichte sowohl von Sartorius ID8 als auch von Sartorius ID60 hinter der des Stackkonzeptes I zurück (siehe Abbildung 6-23).

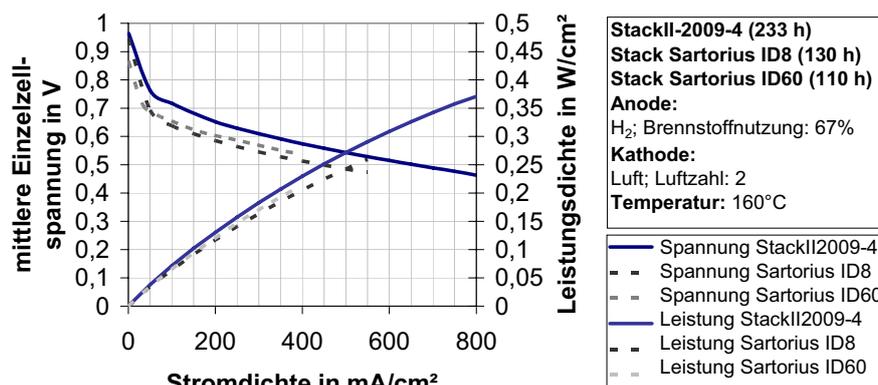


Abbildung 6-23: Vergleich StackII-2009-4 mit Sartorius Stack ID8 und Sartorius StackID60

In Abbildung 6-23 ist die elektrochemische Charakterisierung von StackII-2009-4 der von Sartorius ID8 bzw. ID60 nach 233 h bzw. 130 h gegenübergestellt. Dabei zeigt StackII-2009-4 bei 600 mV mit 182 mW/cm^2 gegenüber 96 mW/cm^2 die doppelte Leistungsdichte. Auch die Leistungsdichte von Sartorius ID60 liegt mit 125 mW/cm^2 unterhalb der von StackII-2009-4. Im Vergleich der Kurvenverläufe zeigen die Sartoriusstacks einen deutlich steileren Spannungsabfall bei kleineren Stromdichten als der StackII-2009-4; dies ist ein deutliches Indiz für höhere Aktivierungsüberspannungen. Im Gegensatz dazu zeigen die Steigungen der Stromspannungskennlinien im Ohm'schen Bereich (Vergleich 2.2.4) jedoch nur geringe Abweichungen. Im angestrebten Betriebspunkt von 600 mV zeigt StackII-2009-4 jedoch ungeachtet der Steigung der U-j-Kennlinie deutlich bessere Leistungen.

Darüber hinaus konnten sowohl bei Sartorius ID8 als auch bei Sartorius ID60 bereits nach einigen Betriebsstunden Leckagen im Bereich des Kühlmediums gegenüber der Umgebung beobachtet werden.

Der Abbildung 6-24 stellt die in Abschnitt 6.1 und 6.2 erarbeiteten Ergebnisse sowie Literaturwerte für die Leistungsdichte bei 600 mV eingeteilt nach Einzelzellen (oberer Bereich) und Stacks (unterer Bereich) dar. Es wurden nur Ergebnisse für den Betrieb mit Wasserstoff und Luft bei 160 °C verglichen. Der Brennstoffnutzungsgrad variiert soweit bekannt zwischen 50 und 83 %, und die Luftzahl liegt bei 2.

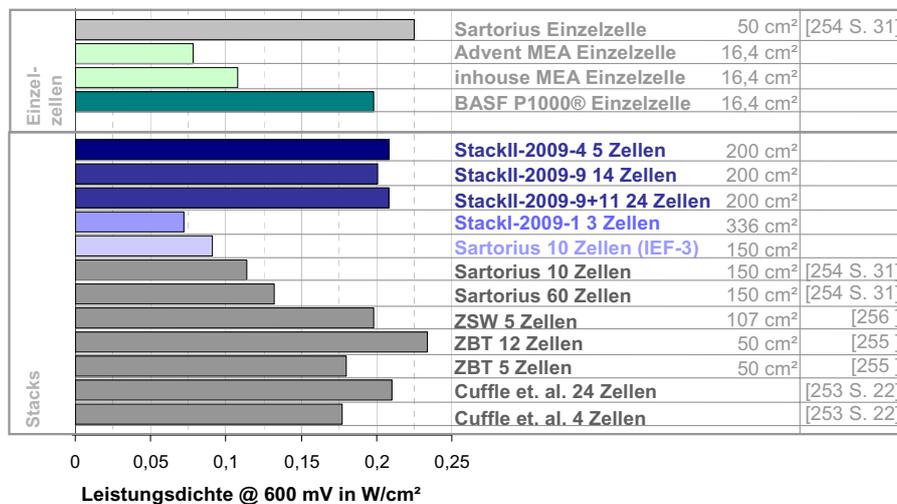


Abbildung 6-24: Vergleich der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit Literaturangaben [253], [254], [255], [256] (farbig: am IEF-3 durchgeführte Messungen)

Die gute Leistungsdichte der Einzelzelle von Sartorius [254 S. 31] spiegelt sich nicht in den Werten für die Stacks wieder [254 S. 31]. So liegen die Ergebnisse sowohl für den am IEF-3 gemessenen Sartorius-Stack als auch für die von Sartorius charakterisierten Stacks nur knapp über denen des Stackkonzeptes III und weit hinter den Leistungsdichten der verglichenen Stacks. Die besten Ergebnisse zeigen der 12-zellige Stack des ZBT (Zentrum Brennstoffzellentechnik) und der von Cuffle et al. beschriebene 24-zellige Stack [255], [253 S. 22]. Dem folgen in kurzen Abständen das Stackkonzept I (mit 5 bzw. 14 Zellen), der Stack von Cuffle et. al. [253 S. 23] sowie der fünfzellige Stack vom ZBT [255] und ZSW (Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung) [256]. Dabei positioniert sich das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Stackkonzept I vor [255] mit 5 Zellen, [253 S. 22] sowie [256] und knapp hinter dem zwölfzelligen Stack von [255]. Für den kommerziell erhältlichen HT-PEFC-Stack von SerEnergy sind keine flächenspezifischen Leistungsdichten verfügbar.

Der Vergleich der aktiven Flächen zeigt, dass das Stackkonzept I als einziges Stackkonzept eine hohe Leistungsdichte mit der im Rahmen der 5 kW-Klasse notwendigen großen Zellfläche verbindet. So verfügt das zwölfzellige Stackkonzept

von [255] mit 50 cm^2 zwar über eine höhere Leistungsdichte, jedoch nur über ein Viertel der aktiven Fläche. Damit würde ein 5 kW-Stack aus über 400 Zellen bestehen. Die sich daraus ergebende Stacklänge von über 2 m ist sowohl für die Montage als auch für die Integration in eine APU nachteilig.

Im Bereich der Alterung ergab der Vergleich der für Einzelzellen gemessenen und von BASF-FC [30 S. 16] angegebenen Werte noch höhere Unterschiede. Die Alterung steigt laut [30 S. 16] von $6 \mu\text{V/h}$ bei konstantem Betriebspunkt (200 mA/cm^2) unter Lastwechseln und Temperaturerhöhung ($160 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $170 \text{ }^\circ\text{C}$) auf $20\text{-}25 \mu\text{V/h}$ an. Die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Einzelmessungen zeigen jedoch bei 200 mA/cm^2 eine Alterung von $80 \mu\text{V/h}$. Eine Erklärung dafür liegt in den im Vergleich zu [30 S. 16] weiter verschärften Betriebsbedingungen. So wurde nicht nur etwa alle zwei Stunden eine Strom-Spannungskennlinie aufgenommen, sondern auch der Temperaturbereich für die Messungen von $160 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $140\text{-}180 \text{ }^\circ\text{C}$ erweitert. Dazu wurde die Betriebstemperatur etwa alle vier Tage geändert. Für die zum Vergleich von Einzelzellen übliche Stromdichte von 200 mA/cm^2 zeigen die Shortstackmessungen des Stackkonzeptes I unter ähnlichen Betriebsbedingungen eine gegenüber den Einzelzellmessungen etwas geringere Alterung von $65 \mu\text{V/h}$. Für die für den Stackbetrieb angestrebte Spannung von ca. 600 mV liegt die Alterung unabhängig vom genutzten Brenngas (Wasserstoff oder synthetisches Reformat) bei $85 \mu\text{V/h}$. Mit dieser Alterung von $85 \mu\text{V/h}$ ist der Zeitpunkt des End of Life (EoL), der durch einen Leistungsabfall von einem Drittel gekennzeichnet ist, bereits nach etwa 2600 h erreicht. Durch die Temperaturerhöhung auf $180 \text{ }^\circ\text{C}$ verkürzt sich der Zeitraum bis zum EoL aufgrund der auf $125 \mu\text{V/h}$ gestiegenen Alterung um ein weiteres Drittel. Dieses Ergebnis stimmt mit dem von SerEnergy [257 S. 7] überein. Um die zur Realisierung des angestrebten EoL notwendige Halbierung der Alterung auf $40 \mu\text{V/h}$ zu erreichen, müssen sowohl die eingesetzten Materialien als auch die zugrundegelegten Prozesskonzepte weiter entwickelt werden.

Das Stackkonzept I hat sich sowohl im Hinblick auf die Leistung als auch auf das Betriebsverhalten bei voller Funktionalität als sehr robust erwiesen. Allerdings sind im Bereich der verwendeten Materialien, der gravimetrischen Leistungsdichte und der Montage Verbesserungen möglich.

6.3.2 Material

Die Materialanalyse hat zum Ziel, für die Alterung maßgebliche Materialveränderungen zu identifizieren, da mit der jetzigen Alterung von $85 \mu\text{V/h}$ das End of Life, also ein Leistungsabfall von einem Drittel, bereits nach etwa 2600 h eintritt. Um die gewünschte Lebensdauer des Stacks zu realisieren ist also eine Verringerung der Alterung auf $40 \mu\text{V/h}$ notwendig.

Die MEA zeigten nach dem Betrieb keine sichtbaren optischen Veränderungen. Die MEAs konnten nicht untersucht werden, da die für den Stack genutzten MEAs der Firma BASF-FC einer Geheimhaltungsvereinbarung unterliegen. Über durch Materialveränderungen (siehe Abschnitt 4.1.3)

hervorgerufene MEA-Alterung sowie deren Einfluss auf den Stack kann daher an dieser Stelle keine Aussage getroffen werden.

Die Materialanalyse konzentriert sich daher auf die Bipolarplatte, denn während die Veränderungen der MEA nicht durch optische Kontrolle während der Deassemblierung (StackII-2009-4) zu erkennen sind, zeigt die Bipolarplatte deutliche Betriebsspuren (siehe Abbildung 6-25).

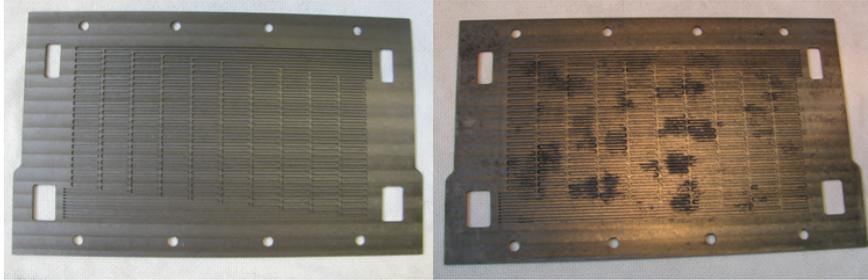


Abbildung 6-25: BPP vor und nach dem Betrieb (1000 h)

Daher wurden auch die Bipolarplatten mittels REM untersucht (Vergleich Abbildung 6-26). Die Abbildung 6-26 zeigt die REM-Aufnahmen des Kanals (oben) und des Stegs (unten) vor (links) und nach dem Stackbetrieb von 1000 h (rechts).

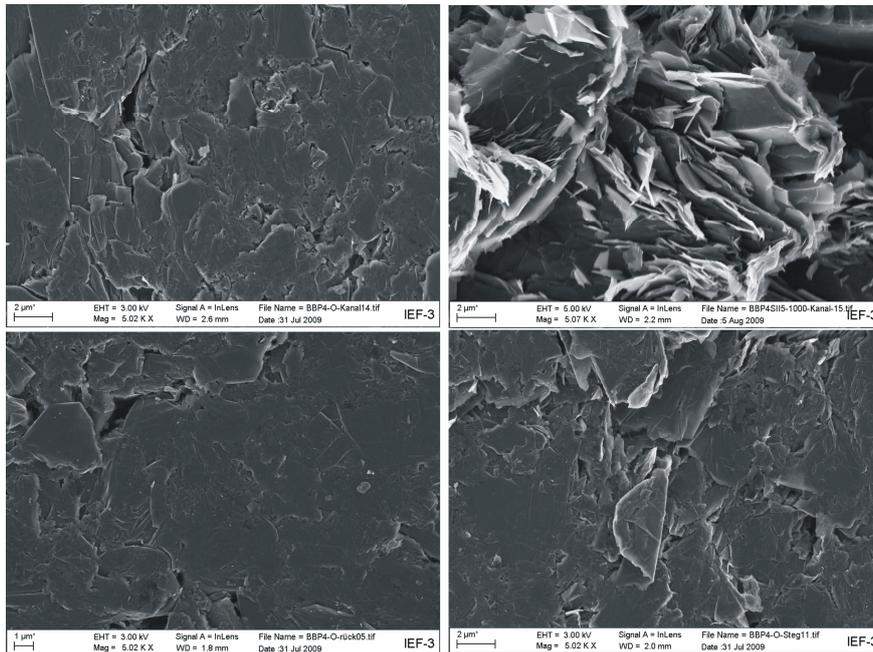


Abbildung 6-26: REM-Aufnahme einer Bipolarplatte vor (links) und nach dem Betrieb (1000 h) (rechts)

Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die Unterschiede nicht durch Ablagerungen, sondern durch Veränderungen der Oberflächenstruktur

hervorgerufen wurden. So zeigt sich insbesondere in einigen Bereichen der Kanaloberfläche nach dem Betrieb eine lamellenartige Struktur. Die Oberfläche der Stege ist von diesem Effekt weit weniger betroffen. Auch hier ist in weiteren Untersuchungen zu klären, ob diese Oberflächenveränderung beispielsweise durch Auslösen des Kunststoffes aus dem Graphitkomposit hervorgerufen wird.

Zwar muss die Alterung der MEA in Abstimmung mit den speziellen Anforderungen der HT-PEFC für den Einsatz in Verbindung mit einem Reformer für Mitteldestillate noch weiter verbessert werden, um die gewünschte Stacklebensdauer zu realisieren. Dennoch bestätigt die Materialuntersuchung der MEA und der Bipolarplatte die in Kapitel 4 erarbeitete Wahl der Materialien und Betriebsbedingungen. So ergeben sich weder aus den Untersuchungen der Materialien der MEA noch der Bipolarplatte generelle Einschränkungen zum Einsatz der getesteten Materialien. Auch bei wiederholten Stackuntersuchungen mit bereits gebrauchten BPP konnten keine Leistungsunterschiede festgestellt werden, so dass trotz der aufgetretenen Veränderungen ein Stackbetrieb weit über 1000 h möglich ist.

6.3.3 gravimetrische bzw. volumetrische Leistungsdichte

Die gravimetrische bzw. volumetrische Leistungsdichte eines Stacks kann durch die Steigerung der Leistungsdichte der MEA, aber auch durch eine Gewichts- oder Baugrößenreduktion der Stackkomponenten erhöht werden.

Da der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf der Komponentenentwicklung liegt, sollen hier vor allem jene Optimierungsansätze diskutiert werden, die auf der Gewichts- und Baugrößenreduktion beruhen.

Das Gewicht eines Stacks mit 5 kW Leistung nach dem Stackkonzept I liegt bei ca. 71 kg und verteilt sich auf die Bipolarplatten (53,9 %), auf die Endplatten (10 %), die Kühlmedienhauben (32,6 %), auf die MEAs (2,1 %) und auf die sonstigen Komponenten 1,1 %. Damit liegen die Potenziale zur Gewichtsreduktion und somit zur Steigerung der Leistungsdichte vor allem im Bereich der Bipolarplatte, der Kühlmedienhaube und der Endplatten.

Das Gewicht der Endplatten bzw. der Kühlmedienverteilerhaube kann ohne großen konstruktiven Aufwand reduziert werden. So führt die Reduktion der Wandstärke der Kühlmedienhaube zu einer Gewichtsreduktion auf etwa 50 % des ursprünglichen Wertes. Bei den Endplatten besteht die Möglichkeit, das Gewicht durch eine Rippenstruktur bei gleicher Endplattensteifigkeit von 3,6 auf 1,85 kg zu senken (siehe Abbildung 6-27). Ein Materialwechsel vom momentan genutzten Aluminium beispielsweise zu Magnesiumgusslegierungen könnte das ursprüngliche Gewicht um 30 % reduzieren, ist jedoch mit großem fertigungstechnischem Aufwand für den Magnesiumguss verbunden. Dieser Materialwechsel bietet sich daher erst in der Phase nach dem Prototypenbau im Hinblick auf eine Serienfertigung an.

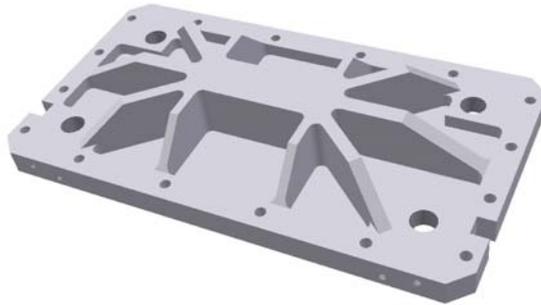


Abbildung 6-27: gewichtsreduzierte Endplatte

Im Gegensatz zur Kühlmedienhaube und den Endplatten ist bei den Bipolarplatten momentan kein grundsätzlicher Wechsel des Materials sinnvoll (siehe 4.2.3), da beispielsweise metallische BPP den Anforderungen des HT-PEFC-Betriebs nicht gewachsen sind. Allerdings kann im Falle der Bipolarplatte durch verschiedene konstruktive Maßnahmen (siehe Abbildung 6-28) das Gewicht gesenkt werden. So kann sowohl die Fläche der Anode als auch der Kathode ohne unzulässige Reduzierung der Dichtfläche verringert werden, wodurch eine Gewichtsreduktion von 6 bzw. 8 % realisierbar ist. Im Falle der Kathode kann zusätzlich die Dicke der BPP um 0,5 mm gesenkt werden. Zusätzlich dazu ist es auch möglich, die Dicke der BPP der Anode um 0,2 mm zusenken. Auch die Kühlkanalhöhe für das ölgekühlte Konzept kann um 1 mm reduziert werden, ohne den gewünschten Druckverlust von 200 mbar zu überschreiten.

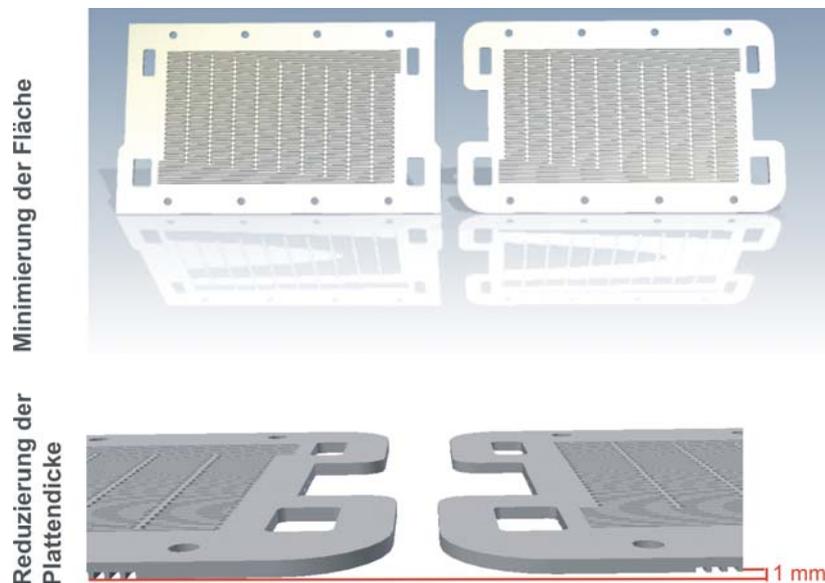


Abbildung 6-28: konstruktive Maßnahmen zu Reduktion des BPP-Gewichtes

In der Tabelle 6-2 sind die Potenziale zur Volumenreduktion der einzelnen Maßnahmen aufgeführt. Durch die Minimierung der Fläche lässt sich das Gewicht der Anode um 6 % senken. Für die Kathode ist für die luftgekühlte Stackvariante

eine Verringerung des Gewichtes von 23,8 % und für die ölgekühlte Variante von 43,2 % möglich.

Tabelle 6-2: Gewichts- und Volumenreduktion der BPP

Maßnahmen		Volumen in cm ³	Gewicht in g	Gewichtsreduktion in %
--	Anode	68,67	135,3	--
	Kathode	124,6	245,5	--
Minimierung der Fläche	Anode	64,51	127,1	6
	Kathode	114,5	225,5	8
Minimierung der BPP-Höhe (Wärmeträgermedium Luft)	Anode	68,67	135,3	0
	Kathode	104,8	206,5	15,8
Minimierung der BPP-Höhe (Wärmeträgermedium Wärmeträgeröl)	Anode	68,67	135,3	0
	Kathode	80,7	159,1	35,2
Maximale Ersparnis	Anode			6
	Kathode Luft			23,8
	Kathode Wärmeträgeröl			43,2

Die Abbildung 6-29 zeigt die gravimetrische sowie die volumetrische Leistungsdichte in Abhängigkeit von der Stackleistung. Dazu wird zwischen dem im Rahmen der vorliegenden Arbeit realisiertem Stackkonzept I und den auf Basis dieses Konzeptes im Hinblick auf eine Gewichts- und Volumenreduktion veränderten Stacks mit Luft- bzw. Wärmeträgerölkühlung unterschieden.

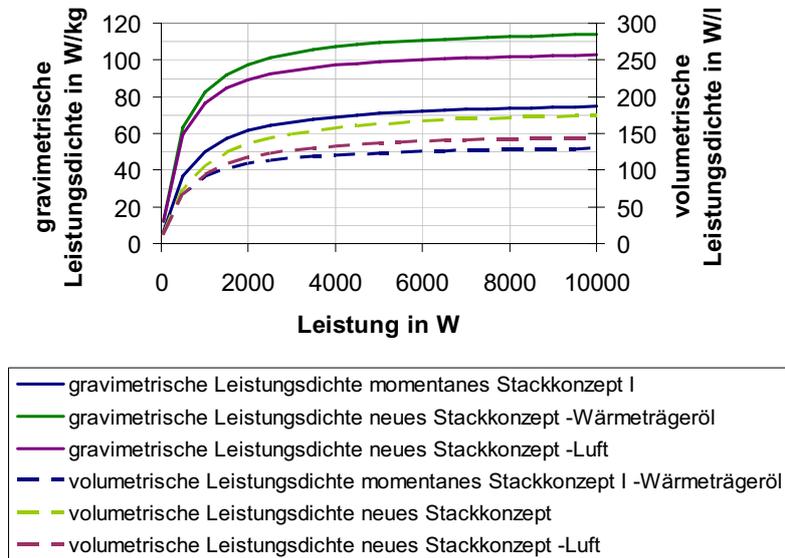


Abbildung 6-29: gravimetrische und volumetrische Leistungsdichte in Abhängigkeit von der Leistung

Zunächst wird der Kurvenverlauf durch das Gewicht bzw. Volumen der Endplatten sowie der Kühlmedienhauben bestimmt; ab einer Leistung von 1000 W (~ 20 Zellen) dominieren Volumen und Gewicht der BPP den Kurvenverlauf. Der Vergleich zwischen der gravimetrischen Leistungsdichte des Stackkonzeptes I und den modifizierten Stacks zeigt im Leistungsbereich ab 500 W Vorteile, die sich mit zunehmender Leistung weiter steigern. Dieser Verlauf ist auch für die volumetrische Leistungsdichte zu erkennen, wobei die Steigerung der volumetrischen Leistungsdichte etwas kleiner ausfällt als die der gravimetrischen.

Weitere Schritte zu Reduzierung des Volumens bzw. des Gewichts des Stacks sind durch prozessuale oder konstruktive Änderungen realisierbar. So sollte die Möglichkeit der Verringerung der Anzahl gekühlter Zellen, beispielsweise durch Kühlung nur jeder zweiten Zelle, untersucht werden. Um das Gewicht der Kühlmedienhaube zu senken kann auch die Umkonstruktion, beispielsweise in eine Blechkonstruktion, in Betracht gezogen werden.

Aufgrund der aktuellen Trends in der Materialentwicklung muss zukünftig auch der Wechsel des Bipolarplattenmaterials vom Graphitkomposit zu Metall geprüft werden, da dies insbesondere im Hinblick auf die Verringerung des Volumens großes Potenzial bietet (Vergleich Abschnitt 4.2.3).

6.3.4 Montage

Zur Vereinfachung der Montage sind zwei Aspekte wesentlich. So zielt die Optimierung der Montage des Stackkonzeptes I zum einen auf die Leistung (beispielsweise durch die Homogenisierung des Anpressdruckes) und zum anderen auf die Vereinfachung bzw. Automatisierbarkeit der Montage ab. Dabei ist davon auszugehen, dass eine Vereinfachung der Montage auch zur Reduktion von Montagefehlern führt.

Die Ergebnisse der erläuterten elektrochemischen Untersuchungen zeigen, dass die Stackmontage die Zelleistung beeinflusst. So zeigten sich für das Stackkonzept I unterschiedliche Zelleistungen durch Variation der Reihenfolge der Montage. Daher steht vor allem die Homogenisierung des Anpressdruckes im Fokus der Untersuchung, wobei zwischen Maßnahmen zur Homogenisierung des Druckes über der Fläche und der gleichmäßigen Verteilung des Drucks auf die einzelnen Zellen unterschieden werden muss.

Eine Möglichkeit zur Homogenisierung des Anpressdrucks über der Fläche ohne Veränderung der Montagetechnik ist der Einsatz von ballierten Endplatten. Hierzu wurden Vorversuche mit Ballierungen von 0,5 bis 1,5 mm durchgeführt; die Abbildung 6-30 zeigt das Ergebnis dieser Druckmessungen für eine ebene Endplatte sowie exemplarisch für eine Ballierung von 0,5 mm.

Hierbei ist zu erkennen, dass sich der Anpressdruck mit einer ballierten Endplatte insbesondere in der Plattenmitte gegenüber der ebenen Endplatte stark verbessert. Allerdings verringert sich durch die Ballierung der Druck auf die Dichtungen unter das zum Abdichten notwendige Niveau (siehe rote Markierung in Abbildung 6-30 rechts).

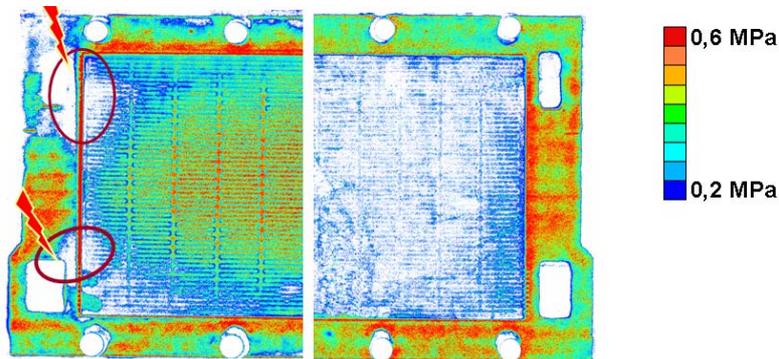


Abbildung 6-30: Druckverteilung mit (links) und ohne (rechts) Ballierung der Endplatte

Zur Homogenisierung des Druckniveaus über der Fläche auch ohne Ballierung erwies sich das Senken der Dicke der Dichtungen von 350 μm auf 300 μm als erfolgreiche Methode. Dieser Ansatz sollte in weiteren Untersuchungen detailliert betrachtet werden.

Um den Druck gleichmäßig auf die einzelnen Zellen zu verteilen, ist in jedem Falle auch eine Optimierung der Montage erforderlich. Mögliche Optimierungsansätze lassen sich vor allem beim Vorspannen und der Vormontage der Stacks finden. So kann das Vorspannen des Stacks vor dem Verschrauben eine homogene Flächenpressung während des Anziehens der Schrauben garantieren. Durch die Vormontage einzelner Komponenten beispielsweise der Kühlung kann eine ungewollte Positionsveränderung und somit auch ein ungleichmäßiger Kräfteintrag vermieden werden.

Eine Vormontage von Komponenten ist auch im Hinblick auf die Vereinfachung und Automatisierung der Montage wünschenswert. Die Vereinfachung der Montage verringert im Falle einer manuellen Montage die Fehlerquellen und bildet darüber hinaus die Basis für die Automatisierung. Diese ist nicht nur aus Gründen der Effizienz und der Kostensenkung, sondern auch im Hinblick auf reproduzierbare Produktqualität der Stacks anzustreben.

Die bisherige Vorgehensweise zu Stackmontage ist in Abbildung 6-31 schematisch dargestellt. Zur Montage sind demnach neun Hauptschritte notwendig, wobei der Hauptschritt vier „Stapeln der Zellen“ fünf Einzelschritte zusammenfasst.

Die neun Montageschritte laufen momentan nacheinander ab. Um die Montage zu vereinfachen und die Montagezeit zu verkürzen, müssen einige Schritte parallelisiert werden. Dies kann durch Auslagerung in eine Vormontage geschehen. So kann die Endplatte bereits vor der Hauptmontage mit der elektrischen Isolierung und der Stromabnehmerplatte zu einer Baueinheit zusammengefasst werden. Auch die anodische und die kathodische Bipolarplatte können durch entsprechendes Verkleben der Kühlmedienseite zu einer Bipolarplatteneinheit vereint werden, auf die sich beispielsweise durch Siebdruck auch die MEA-Dichtungen aufbringen lassen. Somit ist es ohne weiteres möglich, die Montage auf 6 aufeinander folgende Hauptschritte zu reduzieren.

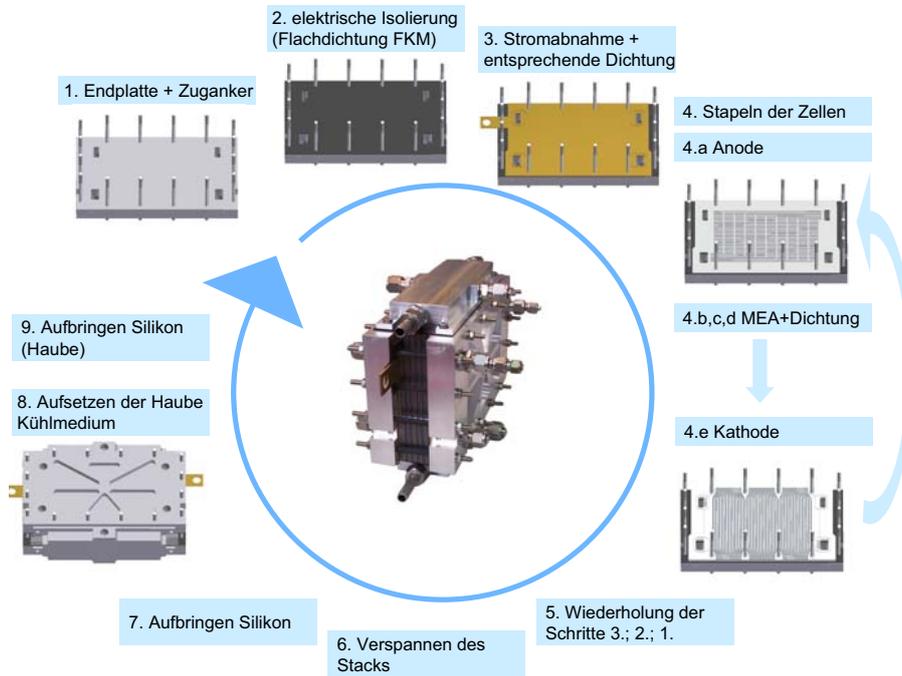


Abbildung 6-31: schematische Darstellung der Montageschritte

Durch die Vormontage sinkt die Anzahl der in Reihe zu montierenden Teile von 634 um etwa 60 % auf 254 Teile für einen 100-zelligen Stack (siehe Abbildung 6-32).

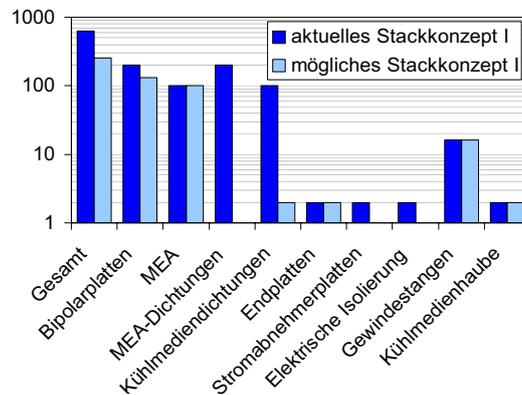


Abbildung 6-32: Reduktion der in Reihe zu montierenden Teile durch Vormontage

Sowohl die Vormontage der Endplatten als auch die der Bipolarplatteneinheiten ist automatisierbar. Da auch das Stapeln ebener Komponenten und das Legen von Dichtraupen beispielsweise mit einem Roboter realisiert werden kann, ist auch die Stackmontage an sich automatisierbar.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit ist es, ein HT-PEFC-Stackkonzept für den Einsatz in einer APU mit einem Diesel- oder Kerosinreformer zu entwickeln. Dabei sind systemspezifische Vorgaben wie die Leistungsklasse von 5 kW, die Nutzung von Reformat (1 % CO) als Brenngas sowie die Grenzwerte für den Druckverlust der Medien von 200 mbar für das Kühlmedium und 20 mbar für die Reaktanden zu beachten.

Diese Aufgabenstellung erfordert einen **Arbeitsansatz**, der die spezifischen Herausforderungen des Betriebs einer HT-PEFC, eine Diskussion möglicher verfahrenstechnischer Konzepte sowie eine detaillierte Materialauswahl einschließt.

- Der *Betrieb einer HT-PEFC* wurde dabei vor allem unter dem Aspekt der CO-Toleranz, der Alterung und des Einflusses der Phosphorsäure untersucht, um die geeigneten Betriebsbedingungen zur Auslegung der einzelnen Stackkomponenten zu ermitteln.
- Die *Entwicklung und Auswahl der verfahrenstechnischen Konzepte* konzentrierte sich sowohl auf die Reaktandenverteilung über der aktiven Fläche und im Stack als auch auf das Wärmemanagement.
- Im Rahmen der *Materialauswahl* ist die Fertigungstechnik ebenso wie die Auswirkungen auf die verfahrenstechnischen Konzepte und die gegenseitige Beeinflussung der Materialien einzelner Komponenten im Stack zu diskutieren.

Die zur Bearbeitung der Aufgabenstellung gewählte **Vorgehensweise** basiert auf der Vorauswahl von Stackkonzepten mittels einer systematischen Methode, an die sich die Auslegung und Fertigung der Komponenten sowie die elektrochemische Charakterisierung der Stackkonzepte anschließt.

- Zunächst wurden unter Beachtung der ermittelten Betriebsbedingungen die Prozess- sowie die Materialkonzepte erarbeitet und diskutiert. Unter Beachtung des Zusammenspiels aus Prozess-, Material und Fertigungskonzept wurden drei Stackkonzepte typischer Ausprägung entwickelt und im Rahmen einer *Fallstudie* bewertet.
- Die zwei positiv beurteilten Stackkonzepte I und III wurden weiter *konkretisiert, ausgelegt, gefertigt und assembliert*. Die endgültige Auswahl der MEA erfolgte dabei mithilfe von Einzelzellversuchen.
- Die Stackkonzepte wurden dann mithilfe von *Shortstackversuchen* untersucht. Dazu wurden neun Shortstacks unter Variation der Temperatur, der Stöchiometrie und der Gaszusammensetzung elektrochemisch charakterisiert.

Die **Ergebnisse** der elektrochemischen Charakterisierung bestätigen sowohl die zur Auslegung der Stackkonzepte ermittelten Betriebsbedingungen als auch die grundsätzliche Eignung der realisierten Stackkonzepte zum Aufbau eines HT-

PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse. Allerdings zeigte das Stackkonzept I im Vergleich zum Stackkonzept III die wesentlich besseren Leistungsdaten. Für das Stackkonzept I konnte im Betrieb mit Reformat und Luft bei der ausgewählten Betriebstemperatur von 160 °C und einer Brenngasnutzung von 83 % die geforderte Leistungsdichte von etwa 250 mW/cm² bei einer Spannung von 500 mV nachgewiesen werden. Aufgrund der temperaturabhängigen CO-Toleranz führen niedrigere Betriebstemperaturen zu einer Verringerung der Leistung um 25 % bei 140 °C und 600 mV. Bei höheren Temperaturen werden Leistungssteigerungen (180 °C, 600 mV, 27 %) erreicht, die jedoch mit einer starken Minderung der Lebensdauer von bis zu 66 % bei 180 °C (Spannung 600 mV) verbunden sind. Auch in weiteren detaillierten Untersuchungen unter Variation der Temperatur, der Stöchiometrie, der Reaktandengaszusammensetzung und der Zellzahl erwies sich das Stackkonzept I als für den Einsatz in einem HT-PEFC-System besonders geeignet.

Neben der Entwicklung eines geeigneten Stackkonzeptes sind folgende Erkenntnisse aus den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten theoretischen und praktischen Untersuchungen hervorzuheben:

- I. Als Basis der Stackentwicklung wurde eine systematische Methode zur Stackbewertung erarbeitet, mit der es möglich ist, anhand des individuellen Erfüllungsgrades von 12 Kriterien eine Kennzahl im Bereich von 0 (ungeeignet) bis 4 (sehr gut) zu ermitteln, die die Vergleichbarkeit verschiedener Stackkonzepte herstellt. Zur Bewertung ist bereits eine Grobdetaillierung in Form einer typischen Ausprägung hinreichend, sodass potenzielle Konzepte bereits vor der aufwendigen Phase der detaillierten Auslegung gefiltert werden können. Durch die Möglichkeit, die Gewichtung der Kriterien auf andere Anwendungen anzupassen, ist die Methodik über diese Arbeit hinaus auch auf andere Stacks übertragbar.
 - II. Aufbauend auf dieser Bewertungsmethodik wurde ein Stackkonzept entwickelt, das eine kompakte Bauweise (120 W/l bei 60 W/kg) mit einer flexiblen Kühlung verbindet; so kann die Kühlung entsprechend der jeweiligen Anforderungen mit Luft oder Wärmeträgeröl erfolgen. Das Stackkonzept ist vorwiegend aus Gleichteilen aufgebaut, die eine einfache Fertigung und Montage ermöglichen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Leistungsdichte durch konstruktive Optimierung der Endplatten und Bipolarplatten auf bis zu 110 W/kg gesteigert werden kann. Diese Leistungsdichte kann beispielsweise durch einen Materialwechsel weiter erhöht werden, sodass die aus den DoE-Zielen abgeleitete Leistungsdichte von 160 W/kg erreichbar ist.
 - III. Neben der einfachen Montage und dem zuverlässigen Dichtungskonzept ist auch die *prozessuale Gestaltung der Reaktandenversorgung und des Wärmemanagements* von entscheidender Bedeutung für die Stackleistung und die Fähigkeit zum Einsatz in einem System. Dabei nutzt das Stackkonzept I die Führung der Reaktanden und der Kühlmedien im
-

Gleichstrom, um einen definierten Temperaturgradienten einzustellen. Dies wird durch die geometrische Flowfieldgestaltung in Form von geraden Kanälen für das Kühlflowfield und nebeneinanderliegenden einzelnen Mäandern für das Reaktandenflowfield ermöglicht. Das Design zeichnet sich trotz des geringen Druckverlustes durch eine homogene Reaktandenverteilung auf die einzelnen Zellen des Stacks aus. Darüber hinaus kann im Betrieb mit synthetischem Reformat (1 % CO) die Abhängigkeit der CO-Toleranz von der Temperatur (1 % CO ab 140 °C und 2,5 % CO ab 160 °C) genutzt werden. Auf diese Weise ist es möglich, die Zellspannung pro K Temperaturgradient bei einer Betriebstemperatur von 160 °C um bis zu 10 mV zu steigern.

Insgesamt ist festzuhalten, dass mit dem im Rahmen dieser Arbeit ausgelegten Stackkonzept I auch unter den durch das System gesetzten Rahmenbedingungen ein zuverlässiges Stackkonzept mit guten Leistungsdaten zur Verfügung steht. Natürlich stellt dabei der jetzt erreichte Stand lediglich die Basis für weitere Forschungsaktivitäten dar. Mögliche Themenfelder für zukünftige Optimierungen wurden in der vorliegenden Arbeit identifiziert, und erste Potenziale abgeschätzt.

So wurde eine Gewichts- und Volumenreduktion auf Basis des vorliegenden Stackkonzeptes vorgeschlagen, deren Umsetzung die gravimetrische und volumetrische Leistungsdichte signifikant erhöhen kann. Weiterhin sollte zur Reduktion des Gewichtes und des Volumens die Möglichkeit nur jede zweite Zelle zu kühlen ebenso in Erwägung gezogen werden wie ein Wechsel auf geeignete metallische Bipolarplatten. Darüber hinaus ist eine weitere Erhöhung der Leistungsdichte der MEA sowie eine Verringerung ihrer Alterung wünschenswert. Dabei sollte im Hinblick auf die Realisierung der gewünschten Lebensdauer von 5000 h auf eine Halbierung der Alterung hingearbeitet werden. Zur Integration des Stacks in das HT-PEFC-System sollte die Möglichkeit der Verschaltung von Stackmodulen untersucht und im Rahmen entsprechender Tests verifiziert werden. Um weitere Optimierungspotenziale zu identifizieren, sollten auch Stacktests mit einem zu definierenden typischen Standard-Lastzyklus durchgeführt werden. Diese Untersuchungen müssen dann mit Versuchen an einem Gesamtsystem aus Stack und Reformer ergänzt werden.

Die erreichten Ergebnisse zeigen deutlich, dass HT-PEFC-Stacks in speziellen Anwendungsgebieten - insbesondere in Verbindung mit einer On-Board-Brennstoffgewinnung - zukünftig eine entscheidende Rolle spielen werden. Ihre konkrete Ausgestaltung und damit der mögliche Beitrag der HT-PEFC zum Energiemix der Zukunft werden durch kontinuierlich weitergeführte Forschungsarbeiten, so auch am IEF-3, bestimmt werden.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Chunschan Song: Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21 st century; *Catalysis Today* 77 (2002) 17-49
 - [2] Paola Costamagna, Supramaniam Srinivasan: Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 PartII. Engineering, technology development and application aspects; *Journal of Power Sources* 102 (2001) 253-269
 - [3] Susanta K. Das, Antonio Reis, K. J. Berry: Experimental evaluation of CO poisoning on the performance of a high temperature exchange membrane fuel cell; *Journal of Power Sources* 193 (2009) 691 – 698
 - [4] Chao Pan, Ronghuan He, Qingfeng Li et al.: Integration of high temperatur PEM fuel cells with methanol reformer; *Journal of Power Sources* 145 (2005) 392-398
 - [5] Qingfeng Li, R. H. He, J. O. Jensen, N. J. Bjerrum: Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100°C; *Chemistry of materials* 2003, 15, 4896-4915
 - [6] Joyce S. Cooper: Design analysis of PEMFC bipolar plates considering stack manufacturing and environment impact; *Journal of Power Sources* 129 (2004) 152-169
 - [7] Peter W. Atkins, Julio de Paula: *Physikalische Chemie*; Wiley-VCH-Verlag GmbHCoKG ;4. überarbeitete Auflage 2006; ISBN-10: 3-527-31546-2
 - [8] Carl H. Hamann, Wolf Vielstich: *Elektrochemie*; Wiley-VCH-Verlag GmbHCoKG; 4. überarbeitete Auflage 2005; ISBN-10: 3-527-31068-1; S.83ff
 - [9] S. Rosini, E. Siebert: Electrochemical sensors for detection of hydrogen in air: model of non-Nernstian potentiometric response of platinum gas diffusion electrodes; *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2943-2953
 - [10] Carl A. Reiser, L. Bregoli, T. W. Patterson, J. S. Yi, J. D. Yang, M. L. Perry, T. D. Jarvi: A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells; *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (6) A273-A276 (2005)
 - [11] Zhenyu Liu, J. S. Wainright, M. H. Litt, R. F. Savinell: Study of the reduction reaction (ORR) at Pt interfaced with phosphoric acid doped polybenzimidazole at elevated temperature and low relative humidity; *Electrochimica Acta* 51 (2006) 3914-3923
 - [12] Li Qingfeng, X. Gong, H. A. Hjuler, R. W. Berg, n. Bjerrum: Oxygen Reduction on Gas-Diffusion Electrodes for Phosphoric Acid Fuel Cells by a Potential Decay Method; *Journal of the Electrochemical Society* 142 (10) (2000), 320
 - [13] B. R. Scharifker, P. Zelenay, J. O'M. Bockris: The Kinetics of Oxygen Reduction in Molten Phosphoric Acid at High Temperatures; *Journal of the Electrochemical Society* Vol.134, No.11, November 1987
 - [14] N. Giordano, E. Passalacqua, P. L. Antonucci, L. Pino, M. Vivaldi, A. Patti, K. Kinoshita: Influence of physicochemical properties on the performance of Pt/C porous electrodes for oxygen reduction in phosphoric acid; *Electrochimica Acta* 38 (7) (1993), 913-918
-

-
- [15] H. R. Kunz, G. A. Gruver: The Catalytic Activity of Platinum Supported on Carbon for Electrochemical Oxygen Reduction in Phosphoric Acid; *Journal of the Electrochemical Society* 122 (10) (1975), 1279
- [16] E. Yeager: Electrocatalysts for O₂ Reduction; *Electrochimica Acta* 29 (11) (1984), 1527-1537
- [17] S. J. Clouser, J. C. Huang, E. Yeager: Temperature dependence of the Tafel slope for oxygen reduction in concentrated phosphoric acid; *Journal of Applied Electrochemistry* 23 (1993) 597-605
- [18] Jianlu Zhang, Yanghua Tang, Chaojie Song, Jiujiun Zhang: Polybenzimidazole-membrane-based PEM fuel cell in the temperature range of 120-200°C; *Journal of Power Sources* 172 (2007) 163-171
- [19] Thomas J. Schmidt, Jochen Baumeister: Properties of high-temperature PEFC Celtec®-P 1000 MEAs in start/stop operation mode; *Journal of Power Sources* 176 (2008) 428-434
- [20] Ronghuan He, Qingfeng Li, Anders Bach, Jens Oluf Jensen, Niels J. Bjerrum.: Physicochemical properties of phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes for fuel cells; *Journal of Membrane Science* 277 (2006) 38-45
- [21] Federico Zenith et al.: Control-oriented modelling and experimental study of the transient response of high-temperature polymer fuel cells; *Journal of Power Sources* 162 (2006) 215-227
- [22] G. Liu et al.: Studies of performance degradation of high temperature PEMFC based on H₃PO₄-doped PBI; *Journal of Power Sources* 162 (2006) 547-552
- [23] EEZ-Report 2007 Online verfügbar unter: http://images.energieportal24.de/dateien/downloads/brennstoffzellen/EEZ-Report_2007.pdf [18.01.2008]
- [24] AP. V. Snytnikov, V. D. Belyaev, V. A. Sobyenin: Kinetic Model and Mechanism of the Selective Oxidation of CO in Presence of Hydrogen on Platinum Catalysts; *Kinetic and Catalysis* 48 (1) (2007), 93-102
- [25] Brian C. Steele: Running on natural gas; *Nature* 400 (12) (1999), 619
- [26] Jochen Latz: Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellensystemen; D 82 (Diss., RWTH Aachen, 2008); ISBN 978-3-89336-535-7
- [27] T. Fukunaga, H. Katsuno, H. Matsumoto, O. Takahashi, Y. Akai: Development of kerosene fuel processing systems for PEFC; *Catalysis Today* 84 (2003) 197-200
- [28] Remzi Can Samsun: Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen; D 82 (Diss., RWTH Aachen, 2008); ISBN 978-3-89336-531-9
- [29] Zdeněk Porš: Eduktvorbereitung und Gemischbildung in Reaktionsapparaten zur autothermen Reformierung von dieselähnlichen Kraftstoffen; D 82 (Diss., RWTH Aachen, 2005); ISBN 3-89336-432-2
- [30] Technical information Brochure: Celtec® -P1000 Membrane Electrode Assembly; (Stand 06 2006); Herausgeber BASF-FC
-

-
- [31] J. Pasel, R. C. Samsun, D. Schmitt, R. Peters, D. Stolten: Test of a water–gas-shift reactor on a 3kWe-scale—design points for high- and low-temperature shift reaction; *Journal of Power Sources* 152 (2005) 189–195
- [32] DOE- Bericht online verfügbar unter: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf [22.09.2009]
- [33] O. Savadogo: Emerging membranes for electrochemical systems Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications; *Journal of Power Sources* 127 (2004) 135-161
- [34] Hubert A. Gasteiger, Mark F. Mathias: Fundamental research and development challenges in polymer electrolyte fuel cell technology; presented at proton conducting membrane fuel cells III symposium, Salt lake City, Oct 2002; to be published in *Electrochemical Society Proceedings Volume* (2003)
- [35] Klaus-Dieter Kreuer, Steve J. Paddison, Eckard Spor, Michael Schuster: Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology; *Chemical Reviews*, 2004, Vol. 104, No.10
- [36] S. Dheenadayalan, Rak-Hyun, Dong-Ryul Shin: Characterisation and performance analysis of silicon carbide electrolyte matrix of phosphoric acid fuel cell preparation by ball-milling method; *Journal of Power Sources* 107 (2002) 98-102
- [37] Joachim Scholta, Ludwig Jörissen: HT-PEFC – Einführung und experimentelle Erfahrungen; *Riesaer Brennstoffzellenworkshop „Aktuelle Entwicklungstendenzen in der Brennstoffzellentechnologie“*; 27.02.2007, TGZ Riesa-Großhain
- [38] Qingfeng Li: Proton Conductivity and Operational Features of PBI-based Membranes; September 2005, Rio, Greece (http://furim_symposium.iceht.forth.gr/presentations/PDFs_1309_FURIM/Dr.%20Q.%20Li_DTU.pdf)
- [39] Moon Jin Hwang, Soo Young Lee, Chong Soo Han: A study on Electric Conductivity of Phosphoric Acid Supported on Nano-Pore Rice Husk Silica in H₂/Pt/H₃PO₄/RHS/Pt/O₂ Fuel Cells; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* Vol. 6, 3491-3493, 2006
- [40] Martin F. H. Schuster: Protonenleitung in imidazolhaltigen Materialien als Modellsystem für wasserfreie Brennstoffzellenmembranen; Dissertation 2002; Online-Veröffentlichung: http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=9636208_43&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=963620843.pdf
- [41] Ludger Blum: Vorlesungsunterlagen zur Vorlesung Brennstoffzellen 2008; Folie 4.3
- [42] Y.-L. Ma, J. S. Wainright, M. H. Litt, R. F. Savinell: Conductivity of PBI Membranes for High-Temperature Polymer Electrolyte Fuel Cells; *Journal of The Electrochemical Society* 151 (1) A8-A16 (2004)
- [43] Peter Kurzweil: Brennstoffzellentechnik- Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen; Friedrich Vieweg & Sohn Verlag/ GWV Fachverlag GmbH Wiesbaden; 1. Auflage September 2003; ISBN 3-528-03965-5
- [44] J. Zhang Yanghua Tang, Chaojie Song et al.: PEM Fuel Cell Relative Humidity (RH) and Its Effect on Performance at High Temperatures; *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5315–5321
-

-
- [45] Thomas A. Zawodzinski Jr., Thomas E. Springer, Francisco Uribe, Shimon Gottesfeld: Characterization of polymer electrolytes for fuel cell applications; *Solid State Ionics* 60 (1993) 199-211
- [46] Xiaoming Ren, Wesley Henderson, Shimon Gottesfeld: Electro-osmotic Drag of Water in Ionomeric Membranes; *Journal of the Electrochemical Society* Vol.144, No.9, September 1997
- [47] J. S. Wainright, J-T. Wang, D. Weng, R. F. Saviniell, M. Litt: Acid-Doped Polybenzimidazoles: A new Polymer Electrolyte; *Journal of Electrochemical Society* Vol.142, No.7, July 1995
- [48] M. Ghouse, H. Abaoud, A. Al-Boeiz, M. AbdulHadi: Development of a 1 kW Phosphoric Acid Fuel Cell stack; *Applied Energy* 60 (1998) 153-167
- [49] A. Schiegel: Flüssiggas-APU für Freizeitfahrzeuge; VDI-Berichte Nr. 2036, S. 105-113; VDI_Verlag GmbH, Düsseldorf 2008; ISBN 978-3-18-092036-8
- [50] Itaru Honma, Hitoshi Nakajima, Shigeki Nomura.: High temperature proton conducting hybrid polymer electrolyte membranes; *Solid State Ionics* 154-155 (2002) 707-712
- [51] Handbook of fuel cells, volume 4 2003, eds: Wolf Vielstich, Arnold Lamm, Hubert A. Gassteiger; ISBN 0-471-499926-9
- [52] Kai Sanders: Potenziale und Perspektiven stationärer Brennstoffzellen; Dissertation Universität Stuttgart; 2004; ISSN 0938-1228
- [53] Andreas Jossen et al.: Entwicklungsstand und Perspektiven von Batterien und Brennstoffzellen; BzABW Treffpunkt Brennstoffzelle 29.04.2009, Stuttgart; http://www.bza-bw.de/files/treffpunkt_brennstoffzelle_090429_j__ri.pdf [24.09.2009]
- [54] James Horwitz: Fuel cell mCHP: On the Threshold of Success, Varied residential cogeneration configurations and marketing strategies have surface in the past several years in Japan, the UK, Germany and Denmark.; Fuel Cell Seminar Phoenix 29.Oktober 2008
- [55] L. Blum, D. Stolten, R. Steinberger-Wilckens: Stand und Perspektiven der Solid Oxide Fuel Cell (SOFC); Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 - Tagungsband / ed.: D. Stolten, B. Emonts, T. Grube. - Jülich, Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 2008. - (Schriften des Forschungszentrum Jülich . Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment; 12). - 978-3-89336-533-3. - S. 61 – 70
- [56] A.A. Kulikovskiy, A. Kucernak, A.A. Kornyshev: Feeding PEM fuel cells; *Electrochimica Acta* 50 (2005) 1323–1333
- [57] R. Peters, Th. Grube, J. Pasel, R. C. Samsun: Einsatzgebiete und technische Voraussetzungen für Brennstoffzellen in APU-Anwendungen; Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 - Tagungsband / ed.: D. Stolten, B. Emonts, T. Grube. - Jülich, Forschungszentrum, Zentralbibliothek, 2008. - (Schriften des Forschungszentrums Jülich . Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment ; 12). - 978-3-89336-533-3. - S. 133 – 148
-

-
- [58] VDI-Wärmeatlas / Hrsg.: Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC). - 10., bearb. und erw. Aufl.. - Berlin ; Heidelberg ; New York : Springer, 2006
- [59] Alex Schönbacher: Thermische Verfahrenstechnik; 1. Auflage; Berlin; Springer, Juni 2002; ISBN-10: 3540420053
- [60] Dmitry Murzin, Tapio Salmi: Catalytic Kinetics; 1. Auflage, Elsevier B. V., Amsterdam, 2005; ISBN: 0444516050
- [61] Erwin Müller-Erlwein: Chemische Reaktionstechnik; 2. , überarbeitete und erweiterte Auflage, B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlag GmbH, Wiesbaden 2007
- [62] Qingfeng Li, Ronghuan He, Ji-An Gao, Jens Oluf Jensen, Niels Bjerrum: The CO Poisoning Effect in PEMFCs Operational at Temperatures up to 200°C; Journal of the Electrochemical Society 150 (12) A1599-A1605 (2003)
- [63] H. S. Chu, C. P. Wang, W. C. Liao, W. M. Yan: Transient behaviour of CO poisoning of the anode catalyst layer of PEM fuel cell; Journal of Power Sources 159 (2006) 1071-1077
- [64] Jianlu Zhang, Zhong Xie, Jiujun Zhang et al.: High temperature PEM fuel cells; Journal of Power Sources 160 (2006) 872-891
- [65] C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benziger, A. B. Bocarsly: Approaches and technical challenges to high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells; Journal of Power Sources 103 (2001) 1-9
- [66] Richard J. Bellows, Elise P. Marucchi-Soos, D. Terence Buckley: Analysis of Reaction Kinetics for Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on Polycrystalline Platinum relative to fuel cell operation; Industrial and engineering chemistry research, 1996, 35 (4), 1235-1242
- [67] G. Kohlmayer, P. Stonehart: Adsorption Kinetics for Carbon Monoxide on Platinum in Hot Phosphoric Acid; Electrochimica Acta, 1973, Vol. 18, pp. 211-223
- [68] Xuan Cheng, Zheng Shi, Nancy Glass et al.: A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation; Journal of Power Sources 165 (2007) 739-756
- [69] K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan et al.: Silicon Oxide Nafion Composite Membranes for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Operation at 80-140 °C; Journal of The Electrochemical Society, 149 (3) A256-A261 (2002)
- [70] Philip C. H. Mitchell, Peter Wolohan, David Thompsett, Susan J. Cooper: Experimental and theoretical studies of fuel cell catalysts: Density functional theory calculations of H₂ dissociation and CO chemisorption on fuel cell metal dimers; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 119 (1997) 223-233
- [71] Hiroshi Igarashi, Takeshi Fujino, Masahiro Watanabe: Hydrogen electro-oxidation on platinum catalysts in the presence of trace carbon monoxide; Journal of Electroanalytical Chemistry 391 (1995) 119-123
- [72] D. Thompsett, S. J. Copper: CO tolerance mapping of supported Pt Catalysis for Application in PEMFC's; Electrochemistry Society, Fall Extended Abstract 1994, No. 607, 948-949
-

-
- [73] W. Vogel, J. Lundquist, P. Ross, P. Stonehart: Reaction Pathways and Poisons- II; The rate controlling step for electrochemical oxidation of hydrogen on Pt in acid and poisoning of the reaction by CO; *Electrochimica Acta* 1975, vol. 20, pp. 79-93
- [74] Thomas J. Schmidt, J. Baumeister: Durability an reliability in high-temperature reformed hydrogen PEFCs; *ECS Transactions*, 3 (1) 861-869 (2006); 10.1149/1.2356204, copyright The Electrochemical Society
- [75] P. N. Ross, Paul Stonehart: Selective Poisoning of H₂-D₂ Equilibration on Transition Metals by Carbon Monoxide; *Journal of Catalysis* 35, 391-400 (1974)
- [76] Tom Smolinka: Untersuchungen an einer mit Reformat betriebenen PEM-Brennstoffzelle, Dissertation Universität Ulm; online verfügbar: http://vts.uni-ulm.de/docs/2005/5287/vts_5287.pdf
- [77] C. Wannek, H. Dohle, J. Mergel, D. Stolten: Novel VHT-PEFC MEAs Based on ABPBI Membranes for APU Applications; *ECS Transactions*, 12 (1) 29-39 (2008)
- [78] H.-F. Oetjen, V. M. Schmidt, U. Stimming, and F. Trila: Performance Data of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell sing H₂/CO as Fuel Gas; *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 12, December 1996
- [79] B. E. Conway, B. V. Tilak: Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of H₂, and the role of chemisorbed H; *Electrochimica Acta* 47 (2002) 3571-3594
- [80] J. Divisek, H.-F. Oetjen, V. Peinecke, V. M. Schmidt, U. Stimming: Components for PEM fuel cell systems using hydrogen and CO containing fuels; *Electrochimica Acta*, Vol. 43, No. 24, pp. 3811-3815, 1998
- [81] Xuan Cheng, Zheng Shi, Nancy Glass et al.: A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation; *Journal of Power Sources* 165 (2007) 739-756
- [82] P. N. Ross, K. Kinoshita, A. J. Scarpellino, P. Stonehart: Electrocatalysis on binary Alloys II. Oxidation of molecular hydrogen on supported Pt + Ru; *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 63 (1975) 97-110
- [83] Richard C. Urian, Andrea F. Gulla, Sanjeev Mukerjee: Electrocatalysis of reformat tolerance in proton exchange membranes fuel cells: Part I; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 554-555 (2003) 307-324
- [84] A. C. C. Tseung, P. K. Shen, K. Y. Chen: Precious metal/hydrogen bronze anode catalysts for the oxidation of small organic molecules and impure Hydrogen; *Journal of Power Sources* 61 (1996) 223-2251
- [85] Pedro Gomez-Romero, Juan Antonio Asensio, Salvator Borros: Hybrid proton-conducting membranes for polymer electrolyte fuel cells Phosphomolybdic acid doped poly(2,5-benzimidazole)-(ABPBI-H3PMo12O40); *Electrochimica Acta* Vol. 50 (2005) 4715-4720
- [86] H. P. Dhar, L. G. Christner, A. K. Kush: Nature of CO Adsorption during H₂ Oxidation in Relation to Modelling for CO Poisoning of a Fuel Cell Anode; *Journal of the Electrochemical Society* 134, No. 12 3021-3026
-

-
- [87] H. P. Dhar, L. G. Christner, A. K. Kush, H. C. Maru: Performance Study of a Fuel Cell Pt-on-C Anode in presence of CO and CO₂ and calculation of adsorption parameters for CO Poisoning; *Journal of the Electrochemical Society*; 133 (8) 1986, p1575
- [88] T. Smolinka, M. Heinen, Y. X. Chen, Z. Jusys, W. Lehnert, R. J. Behm: CO₂ reduction on Pt electrocatalysts and its impact on H₂ oxidation in CO₂ containing fuel cell feed gas – A combined in situ infrared spectroscopy, mass spectrometry and fuel cell study; *Electrochimica Acta* 50 (2005) 5189-5199
- [89] A. Michaelides, P. Hu: Hydrogenation of S to H₂S on Pt(111): A first-principles study; *Journal of Chemical Physics*; Vol115, No. 18, 8. Nov. 2001; 8570
- [90] D. T. Chin, P. D. Howard: Hydrogen sulfide poisoning of platinum anode in phosphoric acid fuel cell electrolyte; *Journal of the Electrochemical Society*: Vol. 133, No. 12, p 2447
- [91] Jie Fu, Ming Hou, Chao Du, Zhigang Shao, Baolian Yi: Potential Dependence of sulfur dioxide poisoning and oxidation at the cathode of proton exchange membrane fuel cells; *Journal of Power Sources* 187 (2009) 32-38
- [92] Liyu Li, David L. King: H₂S removal with ZnO during fuel cell processing for PEM fuel cell applications; *Catalysis Today* 116 (2006) 537-541
- [93] Jon M. Moore, Paul L. Adcock, J. Barry Lakeman, Gary O. Mepsted: The Effects of battlefield contaminants on PEMFC performance; *Journal of Power Sources* 85 (2000) 254-260
- [94] R. Mohtadi, W.-K. Lee, J. W. Van Zee: Assessing durability of cathodes exposed to common air impurities; *Journal of Power Sources* 138 (2004) 216-255
- [95] Juan Antonio Asensio, Salvador Borros b, Pedro Gomez-Romero: Enhanced conductivity in polyanion-containing polybenzimidazoles. Improved materials for proton-exchange membranes and PEM fuel cells; *electrochemistry communications* 5 (2003) 967-972
- [96] N. M. Markovic, C. A. Lucas, B. N. Grgur, P. N. Ross: Electrooxidation of CO and H₂/CO Mixtures on Pt(100) in acid solutions; *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 9616-9623
- [97] M. Procop, J. Völter: Adsorption von Wasserstoff an Platin I. adsorbierte Menge, Kinetik der Ad- und Desorption; *Surface Science* 33 (1972) 69-81
- [98] K. Christmann, G. Ertl, T. Pognet: Adsorption of Hydrogen on a Pt(111) Surface; *Surface Science* 54 (1976) 365-392
- [99] P. R. Norton, P. J. Richards: the heat of adsorption of Hydrogen on Platinum; *Surface Science* 44 (1974) 129-140
- [100] N. M. Markovic, B. N. Grgur: Electrooxidation of CO on H₂/CO Mixtures on Pt(111) in acid solutions; *Journal of physical chemistry B*, 1999, 103, 487-495
- [101] E. G. Seebauer, A. C. F. Kong, L. D. Schmidt: Adsorption and Desorption of NO, CO and H₂ on Pt(111): Laser-Induced Thermal Desorption Studies; *Surface Science* 176 (1986) 134-156
-

-
- [102] Y. Y. Yeo, L. Vattuone, D. A. King: Calorimetric Heats for CO and oxygen adsorption and for catalytic CO oxidation reaction on Pt(111); *Journal of Chemical Physics* 106 (1), 1997, 392
- [103] C. E. Wartnaby, A. Stuck, Y. Y. Yeo, D. A. King: Microcaloric Heats of Adsorption for CO, NO and Oxygen on Pt(110); *the Journal of physical chemistry*, 1996, 100(3), 12483-12488
- [104] Daniel H. Winicur, Jerry Hurst, Charles A. Becker, Lennard Wharton: CO Desorption and adsorption on Pt(111); *Surface Science* 109 (1982), 263-275
- [105] Naba K. Ray and Alfred B. Anderson: Molekular orbital Study of CO Chemisorption and Oxidation on a Pt(111) Surface; *Surface Science* 119 (1982) 35-45
- [106] C. T. Campbell, G. Ertl, H. Kuipers, J. Segner: A molecular beam study of the adsorption and desorption of oxygen from a Pt(111) surface; *Surface Science* 107 (1981) 220-236
- [107] E. Yeager, M. Razaq, D. Gervasio, A. Razaq, D. Tryk: The Electrolyte Factor in O₂ Reduction Electrocatalysis; *Proceedings of the workshop on Structural Effects in the Electrocatalysis and Oxygen Electrochemistry, Proceedings for the Workshop on Structural Effects in Electrocatalysis and Oxygen Electrochemistry; The Electrochemical Society Volume No. 92-11, pp. 440-473; April 1993*
- [108] A. J. Appleby: Oxygen Reduction on Oxide-Free Platinum in 85 % Orthophosphoric Acid: Temperature and Impurity Dependence; *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 177, No. 3, pp. 328; 1970
- [109] W. M. Vogel, M. J. Baris: The Reduction of Oxygen on Platinum Black in Acid Electrolytes; *Electrochimica Acta*, Vol. 22, pp. 1259-163; 1977
- [110] Qingfeng Li, Hans A. Hjuler, Niels Bjerrum: Oxygen reduction on carbon supported platinum catalysts in high temperature polymer electrolytes; *Electrochimica Acta* 45 (2000) 4219-4226
- [111] Nikihil H. Jalani, Manikandan Ramani, Kristina Ohlsson et al.: Performance analysis and Impedance spectral signatures of high temperature PBI-phosphoric acid gel membrane fuel cells; *Journal of Power Sources* 160 (2006) 1096-1103
- [112] K. C. Neyerlin, Amarveer Singh, Deryn Chu: Kinetic characterisation of a Pt-Ni/C catalyst with a phosphoric acid doped PBI membrane in a proton exchange membrane fuel cell; *Journal of Power Sources* 176 (2007) 112-117
- [113] Klaus-Dieter Kreuer, Stephen J. Paddison, Eckhard Spohr, Michael Schuster: Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology; *Chemical Reviews*, 2004, Vol. 104, No.10
- [114] Justo Lobato, Pablo Canizares, Manuel A. Rodrigo, Jose J. Linares: PBI-based polymer electrolyte membrane fuel cells Temperatur effects on cell performance and catalyst stability; *Electrochimica Acta* 52 (2007) 3910-3920
- [115] Jeffrey T. Glass, George L. Cahen Jr., Glenn E. Stoner: The Effect of Phosphoric Acid Concentration on Electrocatalysis; *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 136, No. 3, March 1989
-

-
- [116] Denver F. Cheddie, Norman D. H. Munroe: A two-phase model of an intermediate temperature PEM fuel cell; *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 832-841
- [117] P. Zelenay, B.R. Scharifker, J. 'M. Bockris: A Comparison of the Properties of $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ and H_3PO_4 in Relation to Fuel Cells; *Journal of the Electrochemical Society* Vol. 133, No. 11 p. 2262
- [118] F. C. Nart, T. Iwasita: On the Adsorption of H_2PO_4^- and H_3PO_4 on Platinum: An in situ FT-ir Study; *Electrochimica Acta* 37 (3) 385-391, 1992
- [119] David I. MacDonald, James R. Boyack: Density, Electrical Conductivity, and Vapour Pressure of Concentrated Phosphoric Acid; *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 14, No. 3, July 1969
- [120] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry; Klaus Schrödter, Gerhard Bettermann, Thomas Staffel, Friedrich Wahl, Thomas Klein, Thomas Hofmann: Phosphoric Acid and Phosphates; http://mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/ueic/article/a19_465/current/pdf
- [121] Denver F. Cheddie, Norman D. H. Munroe: Mathematical model of a PEMFC using PBI membrane; *Energy Conversion & Management* 47 (2006) 1490-1504
- [122] Zhenyu Liu, Jesse S. Wainright, Robert F. Savinell: High-temperature polymer electrolytes for PEM fuel cells: study of the oxygen reduction (ORP) at a Pt-polymer electrolyte interface; *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 4833-4838
- [123] Keith E. Gubbins, Robert D. Walker Jr.: The Solubility and Diffusivity of Oxygen in Electrolytic Solutions; *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 112, No. 5, May 1965
- [124] John B. Kerr, Yu Sueng Kim, Steve Hamrock: V.G.6 New Polyelectrolyte Matials for High Temperature Fuel Cells; FY 2008 Annual Progress Report, US Department of Energy
- [125] Vial Mehta, Joyce Smith Cooper: Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing; *Journal of Power Sources* 114 (2003) 32-53
- [126] Denver F. Cheddie, Norman D. H. Munroe: Three dimensional modelling of high Temperatur PEM fuel cells; *Journal of Power Sources* 160 (2006) 215-223
- [127] Martin Hograth Xavier Glipa: High temperature membranes for solid polymer cells; ETSU report, ETSU F/02/00189/REP; DTI/Pub URN 1/893; 2001
- [128] Patric Jannasch: Recent developments in high-temperature proton conducting polymer electrolyte membranes; *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 8 (2003) 96-102
- [129] Vladimir Neburchilov, Jonathan Martin, Haijiang Wang, Jiujun Zhang: A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells; *Journal of Power Sources* 169 (2007) 221-238
- [130] K. Klinedinst, A. S. Bett, J. Macdonald, P. Stonehart: Oxygen solubility and diffusivity in hot concentrated H_3PO_4 ; *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 57 (1974) 281-289
-

-
- [131] Dawn M. Bernardi and Mark W. Verbrugge: A Mathematical Model of the Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cell; *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 139, No. 9, September 1992
- [132] F. Gan, D.-T. Chin: Determination of diffusivity and solubility of oxygen in phosphoric acid using a transit time on a rotating ring-disc electrode; *Journal of Applied Electrochemistry* 23 (1993) 452-455
- [133] A. M. Yatskovskii, N. A. Fedotov: an electrochemical method for determining the solubility and diffusion coefficients of electrochemically active gases in electrolytes; translated from *Elektrokimiya*, Vol. 5, No. 3, pp. 312 to 315, march 1969
- [134] Klaus Ohlrogge, Katrin Ebert: *Membranen, Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.; 2006; ISBN-10: 3-527-30979-9
- [135] Eunja Kim, Philippe F. Weck, Naduvalath Balakrishnan, Chulsung Bae: Nanoscale Building Blocks for the Development of Novel Proton Exchange Membrane Fuel Cells; *Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112 (11)
- [136] C. Stone, A. E. Steck, J. Wei: US- Patent 5773480 Jun 30, 1998
- [137] R. B. Hodgdon, J. F. Enos, E. J. Aiken: US 3341366; Sep 12, 1967
- [138] C. Bae et al.: Development of novel proton-conductive polymers for proton exchange membrane fuel cell (pemfc) technology; USPTO Application: 20070048579
- [139] Jaques Roziere, Doborah J. Jones: Non-fluorinated polymer materials for proton exchange Membrane fuel cells; *Annual Review Material Research* 2003. 33. 503-555
- [140] Jochen Kerres, Andreas Ulrich, Frank Meier, Thomas Häring: Synthesis and characterization of novel acid-based polymer blends for application in membrane fuel cells; *Solid State Ionics* 125 (1999) 243-249
- [141] Ronghuan He, Qingfeng Li, Gang Xiao, Niels J. Bjerum: Proton conductivity of phosphoric acid doped polybenzimidazole and its composites with inorganic proton conductors; *Journal of Membrane Science* 226 (2003) 169-184
- [142] J. C. Lassegues, J. Grondin, M. Hernandez, B. Maree: Proton conducting polymer blends and hybrid organic inorganic materials; *Solid State Ionics* 145 (2001) 37-45
- [143] A. Bozkurt, M. Ise, K. D. Kreuer, W. H. Meyer, G. Wegener: Proton-conducting polymer electrolytes based on phosphoric acid; *Solid State Ionics* 125 (1999) 225-233
- [144] Hongting Pu, W. h. Meyer, G. Wegner: Proton Transport in Polybenzimidazole Blended with H₃PO₄ or H₂SO₄; *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 40, 663-669 (2002)
- [145] B. Xing, O. Savadogo: Hydrogen/ oxygen polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) based on alkaline-doped polybenzimidazole (PBI); *electrochemistry communications* 2 (2000) 697-702
- [146] Jingwei Hu, Huamin Zhang, Yunfeng Zhai, Gang Liu, Baolian Yia.: 500h Continuous aging life test on PBI/H₃PO₄ high-temperature PEMFC; *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1855-1862
-

-
- [147] R. Bouchert, S. Miller, M. Duclot, J. L. Souquet: A thermodynamic approach to proton conductivity in acid-doped polybenzimidazole; *Solid State Ionics* 145 (2001) 69-78
- [148] R. Bouchert, E. Siebert: Proton conduction in acid doped polybenzimidazole; *Solid State Ionics* 118 (1999) 287-299
- [149] S.R. Samms, S. Wasmus, R. F. Savinell: Thermal Stability of Proton Conducting Acid Doped Polybenzimidazole in Simulated Fuel Cell Environments; *Journal of the Electrochemical Society* Vol.143, No.4, April 1995
- [150] P. Staiti, F. Lufrano, A. S. Arico, E. Passalacqua, V. Antonucci: Sulfonated polybenzimidazole membranes- preparation and physico-chemical characterization; *Journal of Membrane Science* 188 (2001) 71-78
- [151] D. Weng, J. S. Wainright, U. Landau, R. F. Savinell: Electro-osmotic Drag Coefficient of Water and Methanol in Polymer Electrolytes at Elevated Temperatures; *Journal of the Electrochemical Society* Vol.143, No.4, April 1995
- [152] Justo Lobato, Pablo Canizares, Manuel A. Rodrigo, Jose J. Linares, G. Manjavacas: Synthesis and characterisation of poly[2,2-(m-phenylene)-5,5-benzimidazole] as polymer electrolyte membrane for high temperature PEMFCs; *Journal of Membrane Science* 280 (2006) 351-362
- [153] Qingfeng Li, Rongghuan He, R. W. Berg, H. A. Hjuler, N. J. Bjerrum: Water uptake and acid doping of polybenzimidazoles as electrolyte membranes for fuel cells; *Solid State Ionics* 168 (2004) 177-185
- [154] Mitsuyasu Kawahara, Junji Morita, Masahiro Rikukawa, Kohei Sanui, Naoya Ogata: Synthesis and proton conductivity of thermally stable polymer electrolyte: poly(benzimidazole) complex with strong acid molecules; *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1395-1398
- [155] Jens Oluf Jensen, Qingfeng Li, Chao Pan, Andreas P. Vestbo, Kasper Mortensen, Henrik Nybo Petersen, Christian Lau Sorensen, Thomas Nedergaard Clausen, Jesper Schramm, Niels J. Bjerrum: High temperature PEMFC and the possible utilization of the excess heat for fuel processing; *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 1567 – 1571
- [156] Matthias Gebert: Benchmarking-Methodik für Komponenten in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen; *Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energietechnik* Band 30; 2004; ISBN3-8933366-355-6
- [157] Justo Lobato, P. Canizares, M.A. Rodrigo, J.J. Linares, J.A. Aguilar: Improved polybenzimidazole films for H₃PO₄-doped PBI-based high temperature PEMFC *Journal of Membrane Science* 306 (2007) 47-55
- [158] J. J. Fontanella, M. C. Wintersgill, J. S. Wainright, R. F. Savinell, M. Litt: High pressure electrical conductivity studies of acid doped polybenzimidazole; *Electrochimica Acta*, Vol. 43 Nos 10-11, pp.1289-1294
- [159] Alex Schechter, R. F. Savinell: Imidazole and 1-methyl imidazole in phosphoric acid doped polybenzimidazole, electrolyte for fuel cells; *Solid State Ionics* 147 (2002) 181-187
-

-
- [160] Chao Pan, Quingfeng Li, Jens Oluf jensen et al.: Preparation and Operation of gas diffusion electrodes for high-temperature proton exchange membrane fuel cells; *Journal of Power Sources* 172 (2007) 278-286
- [161] M. Lebert, M. Kaempgen, M. Soehnc, T. Wirth, S. Roth and N. Nicoloso: Fuel cell electrodes using carbon nanostructures; *Catalysis Today*, Volume 143, Issues 1-2, 15 May 2009, Pages 64-68
- [162] J.-T. Wang, R. F. Savinell, J. Wainright et al.: A H₂/O₂ Fuel Cell using acid doped Polybenzimidazole as Polymer Electrolyte; *Electrochimica Acta*, Vol. 41 No. 2, pp.193-197
- [163] Cicero W. B. Bezerra, Lei Zhang, Kunchan Lee et al.: A review of Fe-N/C and Co-N/C catalysts for the oxygen reduction reaction; *Electrochimica Acta* 53 (2008) 4937-4951
- [164] Elizabeth Santos, Wolfgang Schmickler: Elektrokatalyse der Wasserstoffoxidation-theoretische Grundlagen; *Angewandte Chemie* 2007, 119, 8410-8413
- [165] Hubert A. Gasteiger, Shyam S. Kocha, Bhaskar Sompalli et al.: Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs; *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005) 9-35
- [166] Jeong-Hi Kim, Hyoung-Juhn Kim, Tae-Hoon Lim, Ho-In Lee: Dependence of the performance of a high-temperature polymer electrolyte fuel cell on phosphoric acid-doped polybenzimidazole ionomer content in cathode catalyst layer; *Journal of Power Sources* 170 (2007) 275-280
- [167] Yuka Oono, Atsuo Sounai, Michio Hori: Influence of the phosphoric acid-doping level in a polybenzimidazole membrane on the cell performance of high-temperature proton exchange membrane fuel cells; *Journal of Power Sources* 189 (2009) 943-949
- [168] J. Moreira, A.L. Ocampo, P.J. Sebastian et al.: Influence of the hydrophobic material content in the gas diffusion electrodes on the performance of a PEM fuel cell; *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 625-627
- [169] Atul Kumar, Ramana G. Reddy: Materials and design development for bipolar/end plates in fuel cells; *Journal of Power Sources* 129 (2004) 62-67
- [170] Andrew L. Dicks: The role of carbon in fuel cells; *Journal of Power Sources* 156 (2006) 128-141
- [171] J.J. Baschuk, Xianguo Li: A general formulation for a mathematical PEM Fuel Cell Model; *Journal of Power Sources* 142 (2004) 134-153
- [172] Newton Ooi, Asit Rairkar, James B. Adams: Density functional study of graphite bulk and surface properties; *Carbon* 44 (2006) 231-242
- [173] Ahmed K. Helmy, Eladio A. Ferreira, Silvia G. de Bussetti: The water/graphitic-carbon interaction energy; *Applied Surface Science*, Volume 253, Issue 11, 30 March 2007, Pages 4966-4969
- [174] J. McBreen, H. Olander, S. Srinivasan, K. V. Kordesch: Carbon supports for phosphoric acid fuel cell electrocatalysts: alternative materials and methods of evaluation; *Journal of applied electrochemistry* 11 (1981) 787-796
-

-
- [175] Qingfeng Li, J. O. Jensen, P. P. Noye, C. Pan, N. J. Bjerrum: Proton Conductivity and Operational Features of PBI-based Membranes; Proceedings of the 26th Riso International Symposium on Material Science: Solid State Electrochemistry; page 267-272; Denmark 2005
- [176] Colan E. Hughes, Stefan Haufe, Brigitta Angerstein et al.: Probing Structure and Dynamics in Poly[2,2'-(m-phenylene)-5,5'-bibenzimidazole] Fuel Cells with Magic-Angle Spinning NMR; J. Phys. Chem. B 2004, 108, 13626-13631
- [177] J. Lobato, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, J.J. Linares, J.A. Aguilar: Improved polybenzimidazole films for H₃PO₄-doped PBI-based high temperature PEMFC; Journal of Membrane Science 306 (2007) 47–55
- [178] Thomas J. Schmidt: Durability and degradation in high-temperature polymer electrolyte fuel cells; ECS Transactions, 1 (8) 19-31 (2006); 10.1149/1.2214541, copyright The Electrochemical Society
- [179] Yuyan Shao, Geping Yin, Zhenbo Wang, Yunzhi Gao :Proton exchange membrane cell from low temperature to high temperature: Material challenges; Journal of Power Sources 167 (2007) 235-242
- [180] K. Kinoshita, J. Bett: Corrosionproblems in Energy Conversion and Generation; Corrosionproblems in Energy Conversion and Generation (Edited C. S.Tedmon, Jr) p. 43 The Electrochemical Society, Princeton, New Jersey 1974
- [181] Chunzhi He, Sanket Desai, Garth Brown, Simivas Bollepalli: PEM Fuel Cell Catalysts: Cost, Performance, and Durability; The Electrochemical Society Interface, Volume 14, Issue 3, September 2005, Pages 41-44
- [182] Yuyan Shao, Geping Yin, Yunzhi Gao: Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cells; Journal of Power Sources 1717 (2007) 558-566
- [183] Yuyan Shao, Geping Yin, Yunzhi Gao, and Pengfei Shi: Durability Study of Pt/C and Pt/CNTs Catalysts under Simulated PEM Fuel Cell Conditions; Journal of The Electrochemical Society, 153 (6) A1093-A1097 (2006)
- [184] H. Binder, A. Kohling, K. Richter, G. Sandstede: Über die Anodische Oxydation von Aktivkohle in wässrigen Elektrolyten; Electrochimica Acta, 1964, Vol.9, pp 255-274
- [185] P. Stonehart: Carbon Substrates for Phosphoric Acid fuel Cell Cathodes; Carbon 22, NO. 4/5, pp. 423-431, 1984
- [186] K. Kinoshita, J. Bett: Electrochemical Oxidation of Carbon Black in Concentrated Phosphoric Acid at 135°C; Carbon Vol. 11, pp. 237-247 (1973)
- [187] P. L. Antonucci, F. Romeo, M. Minutoli, E. Alderucci, N. Giordano: Electrochemical Corrosion Behavior of Carbon Black in Phosphoric Acid; Carbon Vol. 26, No.2, pp. 197-203, 1988
- [188] Jinfeng Wu, Xiao Zi Yuan, Jonathan J. Martin et al.: A review of PEM fuel cell durability: Degradation mechanisms and mitigation strategies; Journal of Power Sources 184 (2008) 104-119
-

-
- [189] Carl A. Reiser, Lawrence Bregoli, Timothy W. Patterson, Jung S. Yi, J. Deliang Yang, Mike L. Perry, Thomas D. Jarvi: A Reverse-Current Decay Mechanism for Fuel Cells; *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (6) A273-A276 (2005)
- [190] Mike L. Perry, Timothy W. Patterson, Carl Reiser: System Strategies to Mitigate Carbon Corrosion in Fuel Cells; *ECS Transactions*, 3 (1) 783-795 (2006); 10.1149/1.2356198, copyright The Electrochemical Society
- [191] Timothy W. Patterson, Robert M. Darling: Damage to the cathode catalyst of PEM Fuel Cell caused by localized Fuel starvation; *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (4) A183-A185 (2006)
- [192] persönliches Gespräch mit Oluf Jensen im Rahmen der HyFC Academy School on Fuel Cells and Hydrogen: PEMFC's: Degradation mechanisms and their mitigation, Vancouver May 26-29 2009; am 27.5.2009
- [193] Shanna D. Knights, Kevin M. Colbow, Jean St-Pierre, David P. Wilkinson: Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC; *Journal of Power Sources* 127 (2004) 127-134
- [194] Yunfeng Zhai, Huamin Zhang, Danmin Xing, Zhi-Gang Shao: The stability of Pt/C catalyst in H₃PO₄/PBI PEMFC during high temperature life test; *Journal of Power Sources* 164 (2006) 126-133
- [195] Jian Xie, David L. Wood III, Karren L. More et al.: Microstructural Changes of Membrane Electrode Assemblies during PEFC Durability Testing at High Humidity; *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (5) A1011-A1020 (2005)
- [196] D. A. Stevens, M. T. Hicks, G. M. Haugen, J. R. Dahn: Ex Situ and In Situ Stability Studies of PEMFC Catalysts Effect of Carbon Type and Humidification on Degradation of the Carbon; *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (12) A2309-A2315, 2005
- [197] R. Karwoth, L. Martens, S. Theuring: Teststand für Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen; *VDI-Berichte Nr. 2036*; S.451; 2008
- [198] Robert C. Makkus, Arno H. H. Janssen, Frank A. de Bruijn et al.: Stainless steel for cost-competitive bipolar plates in PEMFCs; *Fuel Cells Bulletin* No. 17
- [199] Allen Hermann, Tapas Chaudhuri, Priscila Spagnol: Bipolar plates for PEM fuel cells: A review; *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 1297 – 1302
- [200] E-Mail von Remzi Can Samsun [r.c.samsun@fz-juelich.de] am 24.06.2009
- [201] Handbook of fuelcells, Volume 3 2003, eds: Wolf Vielstich, Arnold Lamm, Hubert A. Gassteiger; ISBN 0-471-499926-9
- [202] Dr. Claas Müller: Hochtemperatur Membran Brennstoffzelle mit integrierter Heatpipe; Vortrag auf der f-cell 29.09.200
- [203] Jianhua Huang, Donald G. Baird, James E. McGrath: Development of fuel cell bipolar plates from graphit filled wet-lay thermoplastic composite materials *Journal of Power Sources* 150 (2005) 110-119
- [204] Xianguo Li, Imran Sabir: Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field design; *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 359-371
-

-
- [205] K. Tüber, A. Oedegaard, M. Hermann, C. Hebling: Investigation of fractal flow-fields in portable proton exchange membrane and direct methanol fuel cells; *Journal of Power Sources* 131 (2004) 175-181
- [206] R. Neitzel: Experimentelle Untersuchung und Simulation der Strömungsverteilung in einer Brennstoffzelle; Jülich November 1999
- [207] A. R. Korsgaard, Mads P. Nielsen, Søren K. Kær: Part one: a novel model of HTPEM-based micro-combined heat and power fuel cell system; *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 1909 – 1920
- [208] Johannes Werhahn: Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von Absatzmenge; D 82 (Diss., RWTH Aachen, 2008); ISBN 978-3-89336-569-2
- [209] H. Tawfik, Y. Hung, D. Mahajan: Metal bipolar plates for PEM fuel cell - A Review; *Journal of Power Sources* 163 (2007) 755-767
- [210] Vaibhav V. Nikam, Ramana G. Reddy: Corrosion studies of copper-beryllium alloy in a simulated polymer electrolyte membrane fuel cell environment; *Journal of Power Sources* 152 (2005) 146-155
- [211] Deanna N. Busick, Mahlon S. Wilson: Low-cost composite materials for PEFC bipolar plates; *Fuel Cells Bulletin* No. 5
- [212] F.N. Büchi, M. Ruge: Development of a Bipolar Element for PE-Fuel Cells demonstration in a 6 kW stack; http://ene.web.psi.ch/Annex5_PDF/Electrochemistry/084-085.pdf
- [213] S. Radhakrishnan, B. T. S. Ramanujam, A. Adhikari, S. Sivaram: High-temperature, polymer-graphite hybrid composites for bipolar plates: Effect of processing conditions on electrical properties; *Journal of Power Sources* 163 (2007) 702-707
- [214] Heli Wang, Mary Ann Sweikart, John A. Turner: Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells; *Journal of Power Sources* 115 (2003) 243-251
- [215] Shou-Jen Lee, Ching-Han Huang, Jian-Jang Lai, Yu-Pang Chen: Corrosion-resistant component for PEM fuel cells; *Journal of Power Sources* 131 (2004) 162-168
- [216] Richard Blunk, Feng Zhong, John Owens: Automotive composite fuel cell bipolar plates: Hydrogen permeation concerns; *Journal of Power Sources* 159 (2006) 533-542
- [217] Hsu-Chiang Kuan, Chen Chi M. Ma, Ke Hong Chen, Shih-Ming Chen: Preparation, electrical, mechanical and thermal properties of composite bipolar plate for a fuel cell; *Journal of Power Sources* 134 (2004) 7-17
- [218] A. Karytsberg, M. Auinat, Y. Ein-Eli: Reduced contact resistance of PEM fuel cell's bipolar plates via surface texturing; *Journal of Power Sources* 164 (2007) 697-703
- [219] Heli Wang, John A. Turner: Austenitic stainless steels in high temperature phosphoric acid; *Journal of power sources* 180 (2008) 803-807
- [220] A. K. Iversen: Stainless Steels in bipolar plates-Surface resistive properties of corrosion resistant steel grades during current loads; *Corrosion Science* 48 (2006) 1036-1058
-

-
- [221] M. P. Brady, K. Weisbrod, I. Paulauskas et al.: Preferential thermal nitridation to form pin-hole free Cr-nitrides to protect proton exchange membrane fuel cell metallic bipolar plates; *Scripta Materialia* 50 (2004) 1017-1022
- [222] Produktinformationen Eisenhuth Datenblatt BBP4 unter: http://www.eisenhuth.de/pdf/SIGRACET_Datenblaetter.pdf, Stand: 03.07.2009
- [223] Produktinformationen: DANA/European Fuel Cell Support Center; REINZ-Dichtungs-GmbH, e-mail 29.11.2007
- [224] Produktinformationen der SchunkGroup Datenblatt FU4369HT unter: http://www.schunk-group.com/sixcms/media.php/1722/2008_Bipolarplatten-fuer-Brennstoffzellen.pdf; Stand 6.7.2009
- [225] Jaime C. Grunlan, William W. Gerberich, Lorrain F. Francis: Electrical and Mechanical Behavior of Carbon Black-Filled Poly(Vinyl Acetate) Latex-Based Composites; *Polymer Engineering and Science*, November 2001, Vol. 41, No. 11
- [226] Cuan-Yu Yen, Shu-Hang Liao, Yu-Feng Lin et al.: Preparation and properties of high performance nanocomposite bipolar plate for fuel cell; *Journal of Power Sources* 162 (2006) 309-315
- [227] Theodore M. Besemann, A.L. Ocampo, P.J. Sebastian: Carbon/Carbon Composite Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cells; *Journal of The Electrochemical Society* 147 (11) 4083-4086 (2000)
- [228] David A. Dillard, Shu Guo, Michael W. Ellis et al.: Seals and Sealants in PEM fuel Cell Environments: material, Design, and Durability Challenges; *Fuel Cell Science, Engineering and Technology*, June 14-16, 2004, Rochester, New York USA, Fuel Cell2004-2520
- [229] Wolfgang Tietze/Alexander Riel: Taschenbuch Dichtungstechnik; ISBN 3-8027-2735-5, 2005 Vulkan-Verlag GmbH, 2. Auflage
- [230] Alexander Bothmann, Auslegung, Aufbau und Inbetriebnahme eines Teststandes zur Untersuchung peripherer Komponenten eines Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellensystems, Diplomarbeit RWTH Aachen Januar 2008
- [231] H. Weiß: Werkstoffe für Dichtungen in Chemie und Verfahrenstechnik; *Werkstoffe und Korrosion* 37, 93-101 (1986)
- [232] Volker Banhardt: Dichtungen und GDL für den Einsatz in Hochtemperatur PEMFC Brennstoffzellen; Riesa 27.02.2007; <http://brennstoffzellen.pitcom.net/upload/dokument117.pdf>; Stand 7.07.2009
- [233] Jinzhu Tan, Y. J. Chao, J. W. Van Zee, W. K. Lee: Degradation of elastomeric gasket materials in PEM fuel cells; *Materials Science and Engineering A* 445-446 (2007) 669-675
- [234] <http://de.wikipedia.org/wiki/Polyetherketone>; Stand: 07.07.2009
- [235] Robert Flitney: *Seals and Sealing Handbook*; ISBN 978 1 85617 461 9, 2007 Butterworth-Heinemann, 5. Auflage
- [236] Wilhelm Keim: *Kunststoffe, Synthese, Herstellungsverfahren, Apparaturen*, 1. Auflage (9. Januar 2006); Wiley-VCH; ISBN 3-257-315829
-

-
- [237] Lianhong Zhang, Ying Liu, Haimin Song, Shuxin Wang, Yuanyuan Zhou, S. Jack Hu: Estimation of contact resistance in proton exchange membrane fuel cells; *Journal of Power Sources* 162 (2006) 1165-1171
- [238] Martin Dieter Ruge: Entwicklung eines flüssigkeitsgekühlten Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellenstapels mit einer Leistung von 6,5 kW; Dissertation ETH Nr. 14901, 2003
- [239] Philip L. Hentall, J. Barry Lakeman, Gary O. Mepsted, Paul L. Adcock, Jon M. Moore: New materials for polymer electrolyte membrane fuel cell current collectors; *Journal of Power Sources* 80 (1999) 235-241
- [240] J. Evertz und M. Günthart: Structural concepts for lightweights and cost-effective end plates for fuel cell stacks; *European Fuel Cell Forum*; Lucerne 2003, pp. 1-8
- [241] Saif Matar, Andrew Higier, Hongtan Liu: The Effects of Excess Phosphoric Acid in a PBI Based High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell; *Journal of Power Sources* (2008), doi:10.1016/j.jpowersour.2009.06.084
- [242] Erich Truckenbrodt: *Strömungsmechanik*; Bd. 1. Grundlagen und elementare Strömungsvorgänge dichtebeständiger Fluide; 4. Auflage Springer-Verlag; ISBN 3-540-58512-5
- [243] Thorsten Wüster: Entwicklung und Modellierung eines Polymerelektrolyt-Brennstoffzellenstapels der 5 kW-Klasse; Dissertation RWTH Aachen 2005, D82; ISBN 3-89336-422-6
- [244] D. Haar, Numerische Strömungssimulation von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEMFC), Diplomarbeit, ZSW, 2005
- [245] Christoph Wannek, Werner Lehnert, Jürgen Mergel: Membrane electrode assemblies for high-temperature polymer electrolyte fuel cells based on poly(2,5-benzimidazole) membranes with phosphoric acid impregnation via the catalyst layers; *Journal of Power Sources* 192 (2009) 258–266
- [246] Brennstoffzellen-Energiewandler der Zukunft; http://www.hea.de/20000_fachinfos/21700_content.htm; Stand 20.12.2007
- [247] Armin Töpfer: *Six Sigma*, 4. Auflage, Springer 2007, ISBN: 3540485910
- [248] Dubble: *Taschenbuch für Maschinenbau*; 20. Auflage, Springer Verlag; ISBN 3-540-6777-1
- [249] Karl Heinz Decker: *Maschinenelemente, Gestaltung und Berechnung*; 14. Auflage, 1998, Hanser Verlag; ISBN 3-4419382-0
- [250] R. Schicke: Leichtmetall-Legierungen als Substrat für Bipolarplatten; *VDI-Berichte* Nr. 2036, S. 471-474
- [251] Stelios Neophytides: Polymer Electrolytes and Non Noble Metal Electrocatalysts for High Temperature PEM Fuel Cells; *Hydrogen and Fuel Cell Days 2007*, Brüssel, 10-11 Oktober
- [252] Atilla Ersoz, Hayati Olgun, Sibel Ozdoganb: Reforming options for hydrogen production from fossil fuels for PEM fuel cells; *Journal of Power Sources* 154 (2006) 67–73
-

- [253] Staford Cuffle, David Osowski; Performance of High Temperature Proton Exchange Membrane (PEM) 4 and 24 Cells Fuel Cell Stacks; CAET Symposium October 2008
 - [254] Hochtemperatur-Polymer-Elektrolyt- Brennstoffzellenstack (HT-PEM-Stack); Abschlußbericht; Projektlaufzeit 2004-2007 / Sartorius Stedim Biotech GmbH; Göttingen
 - [255] A. Heinzl, J. Burfeind, G. Bandlamudi, C. Kreuz, T. Derieth, D. Scharr: HT-PEM Stackentwicklung am ZBT; Riesarer Brennstoffzellen Workshop; 2007 Glaubnitz
 - [256] J. Scholta, W. Zhang, L. Jörissen, and W. Lehnert: Conceptual Design for an Externally Cooled HT-PEMFC Stack; Electrochemical Society ECS Transactions, 12 (1) 113-118 (2008)
 - [257] SerEnergy S/A: Operating Instructions, Serene1003 stack module; Støvring, August 2007
 - [258] SerEnergy: Datasheet v1.1-0509: http://serenergy.dk/files/assets/documentation/166%20Evaluation%20kit%20data%20sheet_v1.1-0509.pdf; Stand: September 2009
-

10 Anhang

A1 Verzeichnisse

A 1.1 Abkürzungsverzeichnis

AFC	Alkali-Fuel-Cell
APU	Auxiliary Power Unit
ATR	Autotherme Reformierung (englisch: autothermal reforming)
BHKW	Block-Heiz-Kraftwerk
BPP	Bipolarplatte
CCEM	catalytic coated electrolyte membrane
CCM	catalyst coated membrane oder CCEM
CR	Chloroprene
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
DoE	US Department of Energy
EMK	Elektromotorische Kraft
EoL	End of Life
EPDM	Ethylen Propylen Dien Kautschuk
EPM	Siehe EPDM
FEP	Tetrafluoroethylen-Hexafluorpropylen
FFKM	Perfluorkautschuk
FKM	Fluorkautschuk
FMQ	Siehe FVMQ
FVMQ	Fluor Silikon Kautschuk
GDE	Gas diffusion electrode
GDL	Gas-Diffusions-Schicht (gasdiffusionlayer)
HOR	Wasserstoffoxidation englisch: Hydrogen-Oxidation-Reaction
HT-PEFC	High Temperature Polymerelectrolyte Fuel Cell (Hochtemperatur Polymerelektrolyt Brennstoffzelle)
IEF-3	Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen der Forschungszentrums Jülich GmbH

MCFC	Molten-Carbonate-Fuel-Cell
MEA	Membrane electrode assembly
MPL	Microporous layer
ORR	Sauerstoffreduktion englisch: Oxygen-Reduction-Reaction
PA	Polyamid
PAFC	Phosphoric-Acid-Fuel-Cell
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell (Phosphorsäure Brennstoffzelle)
PBI	Polybenzimidazole
PEEK	Polyetheretherketon
PEFC	Polymer-Electrolyte-Fuel-Cell
PEM	siehe PEFC
PFA	Perfluoralkoxylalkan
PFSA	per fluorinated sulphonic acid
PI	Polyimid
POX	Partielle Oxidation
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
REM	Rasterelektronenmikroskop
SOFC	Solid-Oxide-Fuel-Cell
SPEEK	sulfoniertes Polyetheretherketon
SPSF	sulfoniertes Polysulfon
SR	Dampfreformierung (englisch: steamreforming)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
ZAT	Zentralabteilung Technologie des Forschungszentrums Jülich GmbH
ZBT	Zentrum Brennstoffzellentechnik
ZSW	Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung

A 1.2 Symbolverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

A	Fläche	[m ²]
A _{kkQ}	wärmeübertragende Fläche	[m ²]
b	Tafelsteigung	[V/Dekade]
b	Breite	[m]
B	Benetzter Umfang	[m]
c	Konzentration	[mol/l]
c _p	Wärmekapazität	[KJ/kgK]
D	Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
d _{hyd}	Hydraulischer Durchmesser	[m]
E	Spannung	[V]
E ₀	Reversible Leerlaufspannung	[V]
E _a	Aktivierungsenergie	[kJ/mol]
E ^H	Heizwertspannung	[V]
E _N	Nernstspannung	[V]
F	Faraday Konstante =96485,34	[As/mol]
Gr	Grashofzahl	[/]
h	Höhe	[m]
H	Henrykonstante	[mol/lbar]
J	Materialfluss	[mol/m ² s]
i	Stromdichte	[A/cm ²]
I	Strom	[A]
i ₀	Austauschstromdichte	[A/cm ²]
k	Geschwindigkeitskonstante	[(l/mol) ^y /s]
k _i	Permeabilitätskoeffizient der Komponente i	[molcm/cm ² sPa]
K	Gleichgewichtskonstante	[/]
l	Länge	[m]
M	Molare Masse	[g/mol]
\dot{m}	Massenstrom	[kg/s]
n	Stoffmenge	[mol]
\dot{n}	Stoffmengenstrom	[mol/s]
N	Anzahl	[/]
N _s	Anzahl der Schleifen	[/]
N _U	Anzahl der Umlenkungen	[/]
Nu	Nußeltzahl	[/]
N _Z	Anzahl der Zellen	[/]
P	Leistung	[W]
p	Druck	[Pa]
Pe	Pecletzahl	[/]

Pr	Prandtlzahl	[/]
p_{sat}	Sättigungsdampfdruck	[Pa]
Q	Ladung	[As]
Q	Wärme	[W]
R	Elektrischer Widerstand	[Ω]
R	Ideale Gaskonstante	[J/molK]
r	Flächenspezifischer elektrischer Widerstand	[Ωcm^2]
r	Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/l/s]
r	Porenradius	[m]
Re	Reynoldszahl	[/]
s	Stegbreite	[m]
T	Temperatur	[K]
U	Umfang	[/]
v	Geschwindigkeit	[m/s]
V	Volumen	[m ³]
w	Massenanteil	[/]
W_{el}	Arbeit	[J]
X	Dotierungsgard	[/]
\tilde{y}	Stoffmengenanteil	[/]
z	Anzahl der umgesetzten Elektronen pro umgesetztem mol Stoff i	[/]
ΔG	Freie Reaktionsenthalpie	[J]
ΔH	Reaktionsenthalpie	[J]
Δp	Druckverlust	[Pa]
ΔS	Entropie	[J/K]

Griechische Formelzeichen

α	Durchtrittsfaktor	[/]
α	Wärmeübertragungskoeffizient	[W/Km ²]
δ_{Membran}	Membrandicke	[μm]
ζ	Widerstandsbeiwert Einbauten	[/]
η	Überspannung	[V]
η	Dynamische Viskosität	[Pas=Ns/m ²]
η_{BZ}	Gesamtwirkungsgrad der Brennstoffzelle	[/]
η_{D}	Durchtrittsüberspannung	[V]
η_{Diff}	Diffusionsüberspannung	[V]
η_{int}	Überspannungen durch Mischpotenziale	[V]
η_{k}	Konzentrationsüberspannung	[V]
η_{L}	Lastwirkungsgrad	[/]
η_{th}	thermodynamischer Wirkungsgrad	[/]
η_{U}	Umsatzwirkungsgrad	[/]
η_{Ω}	Überspannung durch Ohm'sche Verluste	[V]

Θ_i	Bedeckungsgrad der Komponente i	[/]
λ	Rohrreibungszahl	[/]
λ	Wärmeleitfähigkeit	[W/Km]
λ	Luftzahl	[/]
λ	Rohrwiderstandzahl	[/]
μ_i	Chemisches Potenzial der Komponente i	[J/mol]
v	Diffusionsvolumen	[/]
v'	Molares Volumen	[m ³ /mol]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
σ	Protonenleitfähigkeit	[S/m]
σ	Grenzflächenspannung	[J/m ²]
φ	Widerstandsbeiwert Rechteckige Querschnitte	[/]
Φ	Benetzungswinkel	[°]
φ	Potenzial	[V]
φ_0	Ruhepotenzial	[V]
ν	Kinematische Viskosität	[m ² /s]
ν_1	stöchiometrischer Faktor der Komponente i	[/]

Indizes

0	Standardbedingungen (298,15 K, 1bar _{abs})
a	Aktiv
A	Anode
aus	Austritt
ein	Eintritt
ges.	Gesamt
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
kk	Kühlkanal
k	Kanal
K	Kathode
Luft	Luft
O ₂	Sauerstoff
prod	Produziert
Q	Querschnitt
Z	Zelle
el	elektrisch
int	intern
KM	Kühlmedium
verb	Verbraucht

A 1.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Lebenszyklus Stack nach [6].....	2
Abbildung 1-2: Entwicklung eines HT-PEFC-Stacks für die Nutzung in einem 5 kW-HT-PEFC-System im Rahmen der vorliegenden Arbeit.....	3
Abbildung 2-1: Schema der Funktionsweise einer HT-PEFC	5
Abbildung 2-2: schematische Darstellung der Überspannungen in der Polarisationskurve ...	7
Abbildung 2-3: Komponenten einer Brennstoffzelle	11
Abbildung 3-1: Vergleich und Bewertung (rot-mangelhaft bis grün gut) von Wasserstoff NT-FC (Belegstellen siehe Abschnitt A 2.1).....	17
Abbildung 3-2: Funktionsweise HT-PEFC und SOFC.....	19
Abbildung 3-3: Brennstoffaufbereitung in Anlehnung an [25].....	20
Abbildung 3-4: Herausforderungen HT-PEFC in Einzelebenen	20
Abbildung 3-5: Wasserstoffumsetzung am Platin.....	22
Abbildung 3-6: CO-Sorption.....	24
Abbildung 3-7: Abhängigkeit der Stromdichte im Betrieb mit Kohlenmonoxid vom Bedeckungsgrad und der Stromdichte im Betrieb mit Wasserstoff (links: nach Gleichung 3-4 rechts: nach Gleichung 3-5)	24
Abbildung 3-8: temperaturabhängiger Bedeckungsgrad für H ₂ und CO	26
Abbildung 3-9: Adsorption der Phosphorsäure in Abhängigkeit von der Elektrodenüberspannung nach [117] T=25 °C und 0,02M Phosphorsäure	30
Abbildung 4-1: Membranmaterialien für den Einsatz in Brennstoffzellen.....	35
Abbildung 4-2: Wiederholeinheit des PBI (links) und des AB-PBI (rechts).....	37
Abbildung 4-3: Katalysatormaterialien.....	38
Abbildung 4-4: Diffusionsschichtmaterialien.....	40
Abbildung 4-5: kritischer Porendurchmesser	41
Abbildung 4-6: Porengrößenverteilung einer Elektrode (rot-Unterschreitung des kritischen Porendurchmessers bei Φ 42 °)	42
Abbildung 4-7: Leitungsmechanismen in phosphorsäuredotiertem PBI	43
Abbildung 4-8: Protonenleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad unter Variation der Temperatur und der relativen Feuchte (links: Vergleich Literaturwerte ohne Befeuchtung; rechts: Berechnung nach Gleichung 8-10 nach [42]).....	44
Abbildung 4-9: Anteil an der MEA-Alterung nach [178] bei 0,2 A/cm ²	46
Abbildung 4-10: Designkonzepte Reaktandenflowfield	52
Abbildung 4-11: Grad der Gleichverteilung eines hundertzelligen Stacks bei unterschiedlichen Zelldruckverlusten bei 160 °C und 0,5 V (Simulation)	53
Abbildung 4-12: Konzepte zur Realisierung des Wärmemanagements	54
Abbildung 4-13: Abschätzung der Temperaturdifferenz über der BPP bei verschiedenen Plattendichten und Materialien	56

Abbildung 4-14: Manifoldkonzepte	58
Abbildung 4-15: Grad der Gleichverteilung eines hundertzelligen Stacks bei Variation des Sammler- zu Verteilerquerschnitts bei konstanter Verteilergeometrie 160 °C und 0,5 V (Simulation).....	59
Abbildung 4-16: BPP-Materialien	60
Abbildung 4-17: Dichtungspositionen in einen HT-PEFC-Stack	64
Abbildung 4-18: Dichtungskonzepte.....	66
Abbildung 4-19: Dichtmaterialien.....	68
Abbildung 4-20: Endplattenkonzepte.....	70
Abbildung 4-21: Konzeptbewertung	77
Abbildung 5-1: Skizze des Flowfielddesigns (Umsetzung mit abgerundeten Kanälen).....	80
Abbildung 5-2: Skizze des Temperaturverlaufs.....	82
Abbildung 5-3: Ermittlung der durch die Reaktanden ausgetragenen Wärmemenge	84
Abbildung 5-4: Anteil der Wärmemengen an der auszutragenden Wärmemenge von 7,5 kW bei einem isolierten bzw. unisolierten Stack im Betrieb bei 160 °C bei 500 mV.....	85
Abbildung 5-5: Manifold mit z-förmiger und u-förmiger Strömungsführung	86
Abbildung 5-6: Druckverlust Kühlmäander unter Variation der Kanalbreite, des Steg-Kanalverhältnisses und der Kanalanzahl	90
Abbildung 5-7: Druckverlust Kühlkanal unter Variation der Kanalbreite und des Steg-Kanalverhältnisses.....	91
Abbildung 5-8: Druckverlust des Stackkonzept I für das Kühlmedium Luft abhängig vom Temperaturgradienten, der Kühlkanalbreite und dem Kanal/Stegverhältnis	92
Abbildung 5-9: schematische Darstellung des Temperaturgradienten zwischen BPP und Kühlmedium (KM)	92
Abbildung 5-10: Temperaturgradient zwischen dem Kühlmedium Luft und der BPP und resultierende Änderung des Druckverlustes	93
Abbildung 5-11: Druckverlust des Stackkonzepts I für das Kühlmedium Wärmeträgeröl.....	94
Abbildung 5-12: Vergleich verschiedener Reaktandenflowfields (mit Kühlung in geraden Kanälen von oben nach unten) unter Berücksichtigung des Temperaturgradienten, des Konzentrationsprofils und der Reaktandenverteilung vom Manifold in die Zelle (p~Druck, T~Temperatur).....	95
Abbildung 5-13: Verlauf der H ₂ , O ₂ , CO-Konzentrationen, sowie der Temperatur und der Reaktionsgeschwindigkeit über dem Reaktandenkanal.....	96
Abbildung 5-14: Druckverlust des Reaktandenflowfields in Abhängigkeit vom Kanal/Stegverhältnis für verschiedene Kanalbreiten und variierende Mäanderanzahlen	97
Abbildung 5-15: elektrischer Leistungsverlust und Diffusionsweg unter dem Steg für eine Kanalbreite von 1mm in Abhängigkeit von der Stegbreite	98
Abbildung 5-16: Druckverlust in Abhängigkeit von der Luftzahl und der Brennstoffnutzung für Luft bzw. Reformat	99
Abbildung 5-17: Skizze der Position der Manifolds für Stackkonzept I.....	100

Abbildung 5-18: Grad der Gleichverteilung der Anode des Stackkonzeptes I bei z-förmiger Strömungsführung (Simulation).....	101
Abbildung 5-19: Vergleich zwischen z- und u- förmiger Medienführung im Manifold	101
Abbildung 5-20: Simulation Grad der Gleichverteilung der gewählten Manifoldgeometrie über den Zellen	102
Abbildung 5-21: Übergang aus dem Manifold in das Reaktandenflowfield.....	102
Abbildung 5-22: Bipolarplatteneinheit Stackkonzept I.....	103
Abbildung 5-23: Grad der Gleichverteilung für Ucotherm in z- und u- förmiger Strömungsführung (Simulation).....	103
Abbildung 5-24: Grad der Gleichverteilung für Luft in z- und u- förmiger Strömungsführung (Simulation).....	104
Abbildung 5-25: prozentualer Anteil der verschiedenen Wärmemengen und der zugehörige Druckverlust $T_{MEA}=160\text{ °C}$	105
Abbildung 5-26: prozentualer Anteil abgeführten Wärmemengen des isolierten Stack.....	106
Abbildung 5-27: Einfluss des Grades der Gleichverteilung auf das Wärmemanagement...	107
Abbildung 5-28: Druckverlust und Temperaturgradient des Stackkonzeptes III.....	108
Abbildung 5-29: Kühlkanalstruktur Stackkonzept III.....	109
Abbildung 5-30: Druckverlust über dem Reaktandenflowfield des Stackkonzeptes III.....	110
Abbildung 5-31: Druckverlust für das Stackkonzept III in Abhängigkeit von der Luftzahl und der Brennstoffnutzung für Luft bzw. Reformat.....	110
Abbildung 5-32: Einfluss der z- bzw. u-förmigen Strömungsführung auf den Grad der Gleichverteilung bei der gewählten Manifoldgeometrie.....	111
Abbildung 5-33: Grad der Gleichverteilung der Reaktandenmanifolds.....	111
Abbildung 5-34: Grad der Gleichverteilung für u- bzw. z-förmige Kühlmedienführung der Manifolds für Stackkonzept III.....	112
Abbildung 5-35: Übergang vom Manifold in die jeweiligen Flowfields für Stackkonzept III .	112
Abbildung 5-36: dreiteilige Bipolarplatteneinheit des Stackkonzeptes III.....	113
Abbildung 5-37: Reaktandenplatte Stackkonzept I (links) und Stackkonzept III (rechts)	113
Abbildung 5-38: Fertigungskonzepte A und B.....	114
Abbildung 5-39: mögliche Verfahren zum Fügen der Kühlplatten.....	115
Abbildung 5-40: Kühlplatte nach dem Lötén.....	115
Abbildung 5-41: Kühlplatte Stackkonzept III.....	116
Abbildung 5-42: Simulation des Einflusses abweichender Kanalhöhe auf den Grad der Gleichverteilung	117
Abbildung 5-43: Verringerung der Kanalhöhe aufgrund von Materialveränderungen	117
Abbildung 5-44: Endplatten des Stackkonzeptes III (im Hintergrund) und I (im Vordergrund) mit den jeweiligen Stromabnehmerplatten.....	118
Abbildung 5-45: Aufbau Stackkonzept I	120

Abbildung 5-46: links: Dichtung der Kühlmedienseite (mit den Varianten O-Ring und Flachdichtung); rechts: Dichtung der MEA.....	120
Abbildung 5-47: Aufbau des Stackkonzeptes III.....	122
Abbildung 6-1: Einzelzellsmessstand und Standardeinzelzelle.....	124
Abbildung 6-2: Vergleich der MEAs anhand der Spannung und Leistung über der Stromdichte 200 h nach dem Einfahren.....	125
Abbildung 6-3: Spannung und Leistungsdichte über der Stromdichte abhängig von der MEA und der Temperatur (Ergebnisse IEF-3 aus [77]) nach der Einfahrzeit.....	126
Abbildung 6-4: Spannung bzw. Leistungsdichte über der Stromdichte in Anhängigkeit von der Brenngasnutzung für die BASF-FC-MEA bei 160 °C.....	127
Abbildung 6-5: Shortstack Stackkonzept I mit fünf Zellen (links), Shortstack Stackkonzept III mit drei Zellen (rechts).....	128
Abbildung 6-6: Shortstackmessstand; links: Hydrogenics G9205 ölkühlt, rechts: Shortstackmessstand luftgekühlt.....	129
Abbildung 6-7: oben: Dichtspalt zum Einbringen von Srintec; unten: Aufbringen der Srintec-Dichtung.....	131
Abbildung 6-8: Temperaturmessstellen der Temperaturmessplatte.....	132
Abbildung 6-9: Last- und Temperaturprofil des StackII2009-4.....	132
Abbildung 6-10: links: mittlere Zellspannung und Temperaturgradient abhängig von der Zeit; rechts: mittlere Zellspannung abhängig vom Temperaturgradienten; Betriebsbedingungen: 450 mA/cm ² ; Eingangstemperaturen: 160 °C, Anode: H ₂ oder synthetisches Reformat, Brenngasnutzung 50 %; Kathode: Luft, Luftzahl 2.....	133
Abbildung 6-11: Lastprofil und Alterung für den StackII-2009-4.....	134
Abbildung 6-12: Vergleich der Spannungen und Leistungen des StackII-2009-4 nach 2 h und 930 h.....	135
Abbildung 6-13: Lastprofil und Alterung des StackII-2009-5.....	136
Abbildung 6-14: Vergleich der U-j-Kennlinie für einen Brennstoffnutzungsgrad von 50 und 83%.....	138
Abbildung 6-15: Vergleich der U-j-Kennlinie mit Reformat mit 1 bzw. 2 % CO für verschiedene Temperaturen.....	138
Abbildung 6-16: Vergleich der Alterung des luftgekühlten StackII-2006 mit der des ölkühlten StackII-2009-4.....	139
Abbildung 6-17: Vergleich der U-j-Kennlinien des luftgekühlten StackII-2006 mit der des ölkühlten StackII-2009-4.....	140
Abbildung 6-18: Vergleich Shortstacks mit 5 Zellen, 14 Zellen und 24 Zellen des Stackkonzeptes I im Betrieb mit Wasserstoff.....	141
Abbildung 6-19: Vergleich Shortstack (5 Zellen) mit Stack (14 Zellen) des Stackkonzeptes I im Betrieb mit synthetischem Reformat.....	141
Abbildung 6-20: typische U-j-Kennlinie Stackkonzept III.....	142
Abbildung 6-21: Vergleich der Ergebnisse der elektrochemischen Charakterisierung von Stackkonzepten I und Stackkonzept III.....	142

Abbildung 6-22: Auswirkungen Abweichender Manifoldgeometrien auf die Druckverteilung des Stackkonzeptes III.....	143
Abbildung 6-23: Vergleich StackII-2009-4 mit Sartorius Stack ID8 und Sartorius StackID60	144
Abbildung 6-24: Vergleich der Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit Literaturangaben [253], [254], [255], [256] (farbig: am IEF-3 durchgeführte Messungen)	145
Abbildung 6-25: BPP vor und nach dem Betrieb (1000 h)	147
Abbildung 6-26: REM-Aufnahme einer Bipolarplatte vor (links) und nach dem Betrieb (1000 h) (rechts)	147
Abbildung 6-27: gewichtsreduzierte Endplatte	149
Abbildung 6-28: konstruktive Maßnahmen zu Reduktion des BPP-Gewichtes	149
Abbildung 6-29: gravimetrische und volumetrische Leistungsdichte in Abhängigkeit von der Leistung	150
Abbildung 6-30: Druckverteilung mit (links) und ohne (rechts) Ballierung der Endplatte.....	152
Abbildung 6-31: schematische Darstellung der Montageschritte	153
Abbildung 6-32: Reduktion der in Reihe zu montierenden Teile durch Vormontage	153
Abbildung 8-1: kinematische Viskosität der Phosphorsäure in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur aus [120].....	191
Abbildung 8-2: Phosphatablagerungen am Ausgang des Reaktandenflowfields der Kathode.....	193
Abbildung 8-3: Auswirkungen der Kohlenstoffkorrosion auf den Katalysator	195
Abbildung 8-4: Skizze zur Abschätzung des Temperaturgradienten	195
Abbildung 8-5: Bipolarplattenherstellung.....	196
Abbildung 8-6: Stackausbeute in Abhängigkeit von der Anzahl der Zellen	196
Abbildung 8-7: Beispiel Konzeptbewertung.....	197
Abbildung 8-8: Druck-Dehnungs-Messung von sechs MEA-Proben (T = 23° C)	199
Abbildung 8-9: Druck-Dehnungs-Messungen von sechs PFA-Proben (T = 23° C)	200
Abbildung 8-10: Druck-Dehnungs-Messungen von vier Sigriflex-Proben (T = 23° C).....	200
Abbildung 8-11: Druck-Dehnungs-Messungen von vier Viton-Proben (T = 23° C).....	200
Abbildung 8-12: Variation der Temperatur (H ₂ /Luft 2/2)	201
Abbildung 8-13: Variation der Kathodenstöchiometrie (H ₂ /Luft Brenngasnutzung 50%, 160 °C).....	201
Abbildung 8-14: Variation der Anodenstöchiometrie (H ₂ /Luft Luftzahl 2, 160 °C).....	201
Abbildung 8-15: Aufnahme des Temperaturprofils mithilfe einer Thermokamera.....	202

A 1.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Zusammensetzung des Reformats in Volumenprozent	22
Tabelle 4-1: Löslichkeit und Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs bei atmosphärischem Druck in Phosphorsäure (ohne PBI).....	45
Tabelle 4-2: Betriebsbedingungen (Vorgaben (V), Zielwerte (Z), fakultative Forderungen (F))	50
Tabelle 4-3: Anforderungsliste BPP-Einheit (Vorgaben (V), Zielwerte (Z), fakultative Forderungen (F))	51
Tabelle 4-4: Eigenschaften kommerziell erhältlicher Graphitkomposite [222], [223], [224] ...	63
Tabelle 4-5: Anforderungsliste Dichtungen	65
Tabelle 4-6: Anforderungen Endplatte.....	70
Tabelle 4-7: Anforderungsliste Stack.....	72
Tabelle 4-8: Stackkonzepte	74
Tabelle 5-1: Vorgaben Auslegung Bipolarplatteneinheit	89
Tabelle 5-2: Stackdaten Stackkonzept I	121
Tabelle 5-3: Stackkonzept III	122
Tabelle 6-1: Überblick Shortstacks des Stackkonzeptes I	130
Tabelle 6-2: Gewichts- und Volumenreduktion der BPP	150
Tabelle 8-1: Belegstellen zur Abbildung 3-1.....	188
Tabelle 8-2: Abschätzung Wirkungsgrad zur Abbildung 3 1	188
Tabelle 8-3: Adsorptionenthalpien für H ₂ , CO und O ₂	190
Tabelle 8-4: Dichte, spezifische elektrische Leitfähigkeit, Wasserdampfdruck der Phosphorsäure nach [119]	191
Tabelle 8-5: Aktivierungsenergie und Präexponentialfaktoren für die Berechnung der Protonenleitfähigkeit nach [42]	192
Tabelle 8-6: Aktivierungsenergie und Präexponentialfaktoren für die Berechnung der Protonenleitfähigkeit nach [144]	192
Tabelle 8-7: Ergänzung Material-Anforderungen an BPP	195
Tabelle 8-8: ausgewählte Stoffdaten Reformat für den Temperaturbereich von 160 bis 200°C	198
Tabelle 8-9: ausgewählte Stoffdaten Luft für den Temperaturbereich von 160 bis 200°C ..	198
Tabelle 8-10: Stoffdaten des Wärmeträgermediums Ucotherm S-15-A.....	198
Tabelle 8-11: Auswahl Fügeverfahren.....	199

A2 Anhang zum Kapitel 3

A 2.1 Belegstellen zur Abbildung 3-1

In der folgenden Tabelle finden sich die in Abbildung 3-1 aufgeführten Angaben mit der zugehörigen Belegstelle:

Tabelle 8-1: Belegstellen zur Abbildung 3-1

	PEFC	Quelle	PAFC	Quelle	HT-PEFC	Quelle
Temperaturbereich	<120°C		<210°C		<200°C	
Elektrolyt	Fest (PFSA)		flüssig in Matrix		fest (säure-dotiertes PBI)	
Protonenleitfähigkeit S/cm	0,2	[43 S. 76]	0,1	[41]	0,06	[42]
maximale Differenzdruck bar	0,3	[37]	0,03	[37]	0,3	[37]
Waterdrag-number	3molH ₂ O/H ⁺	[38]	~ 0	[47]	~ 0	[47]
CO-Verträglichkeit	<100 ppm	[24], [25], [49], [50]	<1-5%	[25]	1-3%	[30]
Kathodenkinetik	„schnell“	[38]	„langsam“	[38]	„langsam“	[38]
Systemwirkungsgrad	30-45%	Siehe Abschätzung	30-40%	Siehe Abschätzung	25-40%	Siehe Abschätzung
Anwendungsbereich	portabel, mobil	[23 S 24]	stationär	[23 S 24]	mobil, stationär	[23 S 24]
Entwicklungsstand	Entwicklung	[246]	Kommerziell	[246]	Entwicklung	[246]
Entwicklungspotenzial	hoch	[23 S 24]	niedrig	[23 S 24]	Hoch	[23 S 24]

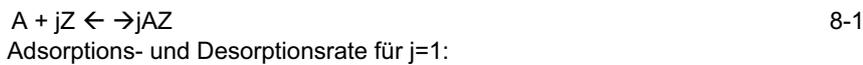
Tabelle 8-2: Abschätzung Wirkungsgrad zur Abbildung 3 1

	PEFC	PEFC	PEFC	PAFC	PAFC	HT-PEFC	HT-PEFC	HT-PEFC
Quelle	[43 S 73]	[252]	[43 S 73]	[48]	[43 S. 140]	[77]	[77]	[77]
Wirkungsgrad Zelle	50%	63,7%	68%	44%	55%	40%	48%	56%
Brennstoffnutzung	80%	80%	80%	71%		80%	85%	90%
Wirkungsgrad Peripherie	92%	97%	92%	92%		90%	92%	95%
Wirkungsgrad Reformier	80%	86%	80%	80%		80%	80%	80%
	29%	43%	40%	23%	40%	23%	30%	38%
* abhängig vom Betriebspunkt								

Der Gesamtwirkungsgrad ergibt sich aus der Multiplikation der einzelnen Wirkungsgrade.

A 2.2 Adsorptionisotherme nach Langmuir

Die Gleichung 8-1 stellt den Ablauf der chemischen Adsorption der Komponente A am Katalysator Z dar.



$$\begin{aligned} r_+ &= k_+ p_A \theta_{\text{frei}} \\ r_- &= k_- \theta_A \end{aligned} \quad 8-2$$

Im Equilibrium (im Gleichgewicht) ist $r=0$, mit $\theta_{\text{frei}} = 1 - \theta_A$ und $K_A = k_+ / k_-$ ergibt sich aus Gleichung 8-2:

$$\theta_A = \frac{(K_A p_A)^{1/j}}{1 + (K_A p_A)^{1/j}} \quad 8-3$$

Für den Fall mehrerer konkurrierender Adsorptionen von N Komponenten beträgt die Anzahl freier aktiver Zentren $\theta_{\text{frei}} = 1 - \sum \theta_N$ und Gleichung 8-3 kann zur Gleichung 9-4 erweitert werden:

$$\theta_i = \frac{(K_i p_i)^{1/j_i}}{1 + \sum_{N=1}^N (K_i p_i)^{1/j_i}} \quad 8-4$$

Für ausführliche Herleitungen sei an dieser Stelle auf [60 S. 49ff], [61 S. 234 ff], [7 S. 1016 ff] u. a. verwiesen.

A 2.3 Gleichgewichtskonstante

$$\text{Freie Enthalpie} \quad G = H - S \cdot T \quad 8-5$$

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit wird die freie Enthalpie G (Gleichung 8-5) nach der Temperatur bei konstantem Druck differenziert.

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = \frac{\partial H(T)}{\partial T} - \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial H(T)}{\partial T} - \frac{1}{T^2} \cdot \frac{H(T)}{\partial T} - \frac{\partial S}{\partial T} \quad 8-6$$

Der zweite Term der Fundamentalgleichung (Gleichung 8-7) fällt unter der Bedingung konstanten Druckes weg:

$$dH = TdS + \underbrace{Vdp}_0 \quad 8-7$$

Aus dem Differenzieren der Fundamentalgleichung ergibt sich:

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial T} \quad 8-8$$

Durch das Einsetzen der Gleichung 8-8 in die Gleichung 8-6 ergibt sich die temperaturabhängige Enthalpie zu:

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -\frac{1}{T^2} \cdot \frac{H(T)}{\partial T} \quad 8-9$$

A 2.4 Adsorptionenthalpien für H₂, CO und O₂

Tabelle 8-3: Adsorptionenthalpien für H₂, CO und O₂

Wasserstoff				
Katalysator	Adsorptionenthalpie in kJ/mol	Bedeckungsgrad	Bemerkung	Quelle
Platin	-68,2	0		[97]
	-53,5	0,68		
	-21,8	1		
	-68,2	0		
Platin	-35,16912			[98]
	-43,54272			
Platin	-103,4	0	~ linear bis 0,6	[99]
	-92,1	0,6	~ linear von 0,6	
	-33,5	0,8	bis 0,8	
Kohlenmonoxid				
Pt(111)	-140	0	Interpoliert $\Delta_R H = 140 - 153,846 \cdot \theta$	[100]
	-40	0,65		
	t bei -25 bis -30	0,75		
Pt(100)	-65+-15	low		[96]
	-150+-15	1		
Pt(111)	-66,9			[101]
	-133,9			
Pt(111)	-180+-8	0		[102]
	-118+-19	0,5		
	-65+-3	0,95		
Pt(110)	-183	0		[103]
	-146	0,5		
	-125	0,88		
Pt(111)	-130,20948	Mittelwert für 0 < coverage << 0,5		[104]
Sauerstoff				
Pt(111)	339+-32	0		[102]
	211	0,1		
	146	0,3		
	138	0,4		
	125+-8	0,65		
Pt(111)	400-290			[105]
Pt(110)	335+-10	0		[103]
	215+-24	0,35		
	153+-50	0,9		
	335+-10	0		
Platin	175,8456	high		[106]
	213,5268	low		
Platinum black	50,25	0		[109]

A 2.5 Fakts & Figures H₃PO₄

In der Tabelle 8-4 sind die Dichte, die spezifische elektrische Leitfähigkeit und der Wasserdampfdruck über der Phosphorsäure in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Phosphorsäuregehalt berechnet nach [119] aufgeführt.

Tabelle 8-4: Dichte, spezifische elektrische Leitfähigkeit, Wasserdampfdruck der Phosphorsäure nach [119]

Gewichts- prozent Säure	Molarer Anteil	Wasser- konzentration g/cm ³	T in °C	T in K	Dichte g/cm ³	spezifische elektrische Leitfähigkeit 1/(ohmcm)	Wasser- dampf- druck über H ₃ PO ₄ bar
85	0,51	0,01	25,00	298,15	1,686		
85	0,51	0,01	130,00	403,15	1,590	0,490	
85	0,51	0,01	140,00	413,15	1,581	0,529	0,715
85	0,51	0,01	160,00	433,15	1,563	0,607	0,981
85	0,51	0,01	180,00	453,15	1,544	0,685	
90	0,62	0,01	25,00	298,15	1,747		
90	0,62	0,01	130,00	403,15	1,653	0,471	
90	0,62	0,01	140,00	413,15	1,644	0,513	0,796
90	0,62	0,01	160,00	433,15	1,626	0,598	1,092
90	0,62	0,01	180,00	453,15	1,608	0,682	
95	0,78	0,01	25,00	298,15	1,808		
95	0,78	0,01	130,00	403,15	1,716	0,452	
95	0,78	0,01	140,00	413,15	1,707	0,497	0,998
95	0,78	0,01	160,00	433,15	1,690	0,588	1,370
95	0,78	0,01	180,00	453,15	1,672	0,680	
100	1,00	0,00	25,00	298,15	1,869		
100	1,00	0,00	130,00	403,15	1,779	0,433	
100	1,00	0,00	140,00	413,15	1,770	0,481	1,698
100	1,00	0,00	160,00	433,15	1,753	0,579	2,329
100	1,00	0,00	180,00	453,15	1,736	0,677	

Die Abbildung 8-1 zeigt die kinematische Viskosität der Phosphorsäure in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur nach [120].

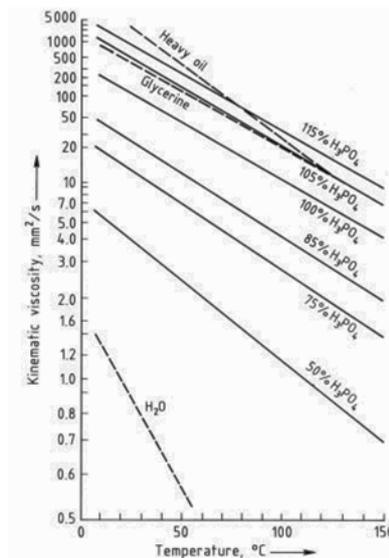


Abbildung 8-1: kinematische Viskosität der Phosphorsäure in Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur aus [120]

A3 Anhang zum Kapitel 4

A 3.1 Aktivierungsenergie und Präexponentialfaktoren für die Berechnung der Protonenleitfähigkeit

Die Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit vom Dotierungsgrad, der relativen Feuchte und der Temperatur lässt sich durch den Arrheniusansatz beschreiben:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad 8-10$$

In der Gleichung 8-10 sind σ_0 und A die Präexponentialfaktoren, T steht für die Temperatur in K, und R symbolisiert die ideale Gaskonstante. Die Aktivierungsenergie E_a ist abhängig von der relativen Feuchte und dem Dotierungsgrad [141], [42], [144], [147].

Tabelle 8-5: Aktivierungsenergie und Präexponentialfaktoren für die Berechnung der Protonenleitfähigkeit nach [42]

		E _a in kJ/mol				
		RH in %				
Dotierungsgrad	3	5	10	20	30	
	4,2	41	44	7	49	
	6,3	34	34	34	32	
		28	28	26	24	
		lnσ ₀ S/Kcm				
		RH in %				
Dotierungsgrad	3	5	10	20	30	
	4,2	12,03	13,1	15,25	15,29	
	6,3	11,71	11,98	12,21	11,87	
		10,43	10,74	10,41	9,8	

Tabelle 8-6: Aktivierungsenergie und Präexponentialfaktoren für die Berechnung der Protonenleitfähigkeit nach [144]

		E _a in kJ/mol				
Dotierungsgrad	1,8	2,4	2,8	3,6	3,8	
	71,8	78	84,4	77,3	80	
		lnσ ₀ S/cm				
		3,95E+04	8,48E+05	3,22E+07	1,38E+08	8,84E+08

A 3.2 Alterung

Da sich die Alterung der in der HT-PEFC enthaltenen Polymere zwar nicht vollständig vermeiden lässt, aber die notwendige Stabilität bereits über die gewünschte Stacklebensdauer von 3000-5000 Stunden bewiesen wurde [178], [5], sollen an dieser Stelle insbesondere jene Alterungsmechanismen die Abnahme des Phosphorsäuregehaltes in der Membran und Katalysatorschicht, die Veränderung der Kohlenstoffmaterialien und die Alterung des Katalysators diskutiert werden.

Verlust der Phosphorsäure

Sowohl die Verringerung des Phosphorsäuregehaltes der Membran als auch der Katalysatorschicht wirkt sich negativ auf die Zelleistung aus. Der Verlust von

Phosphorsäure wird vor allem auf das Ausspülen der hygroskopischen Phosphorsäure durch flüssiges Wasser zurückgeführt, denn über die Abgase werden nur geringe Mengen ausgetragen [30 S. 17]. Da das Wasser ab Temperaturen von 100 °C gasförmig vorliegt, ist der Betrieb der HT-PEFC bei den aufgrund der CO-Toleranz (siehe Abschnitt 3.2.1.2) notwendigen Temperaturen über 140 °C unproblematisch. Im Gegensatz dazu kann es im Rahmen des An- bzw. Abfahrens bei Temperaturen unter 100 °C zur Kondensation des Wassers kommen. Eine einfache Möglichkeit dies zu vermeiden liegt im Spülen des Stacks mit unbefeuchteten Gasen während der Start/Stopppzyklen. Im Betrieb der HT-PEFC Stacks führt der Verlust von Wasser aus der Phosphorsäure, die dadurch zur Di- und Polyphosphorsäure wird, zur Erhöhung des elektrischen Widerstandes in den Elektroden (siehe Anhang A 2.5) und zur Abnahme der Protonenleitfähigkeit der Membran [11]. Darüber hinaus können phosphathaltige Ablagerungen die Bipolarplattenkanäle blockieren [241]. Die Gefahr, dass sich durch den vollständigen Verlust des Wassers das Phosphat als Salz in der Brennstoffzelle ablagert, ist im Betrieb sehr unwahrscheinlich, da neues Wasser an der Kathode entsteht. Bei langer Lagerung eines HT-PEFC-Stacks konnte dieses Phänomen jedoch schon beobachtet werden. In der Abbildung 8-2 ist der Vergleich einer intakten Bipolarplatte des HT-PEFC-Stacks2006 mit einem Ausschnitt einer BPP mit Phosphatablagerungen zu sehen. Beide Platten stammen aus demselben Stack, der im April 2008 nach über sechs Monaten Lagerung deassembliert wurde.

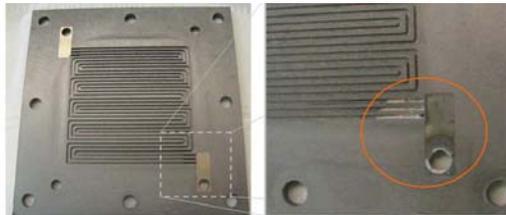


Abbildung 8-2: Phosphatablagerungen am Ausgang des Reaktandenflowfields der Kathode

Kohlenstoffkorrosion

Die Alterung der Elektroden wurde in der Literatur vor allem im Bezug auf die PEFC untersucht; der zugrunde liegende Mechanismus der Alterung der Elektroden bei der HT-PEFC unterscheidet sich jedoch nicht prinzipiell [179], [180]. Dies gilt auch für die Studien über die Alterung des Kohlenstoffes, die sehr intensiv in Bezug auf die PAFC durchgeführt wurden. Die Alterung der Elektrode lässt sich auf Veränderungen des Katalysatormaterials und des Kohlenstoffträgermaterials zurückführen. Dabei beeinflussen sich diese beiden Aspekte laut [182] gegenseitig; so kann das Platin die Kohlenstoffkorrosion katalysieren [182], die wiederum das Sintern der Pt-Partikel begünstigt [183].

Unter der Kohlenstoffkorrosion sind Veränderungen der Kohlenstoffoberfläche und ein Gewichtsverlust durch Bildung von CO und CO₂ zu verstehen [185], [186]. So gehen im Gegensatz zu [184] sowohl [185] und [186] als auch [187] und [182] davon aus, dass sich die Kohlenstoffkorrosion bei Anwesenheit von Wasser nach

Gleichung 8-11 unter Bildung des Zwischenproduktes Kohlenmonoxid vollzieht. Dabei dienen insbesondere Inhomogenitäten und Kanten des mikrokristallinen Kohlenstoffes als Angriffspunkte [186].



Die Reaktion nach Gleichung 8-11 beinhaltet zum einen die Bildung von Oberflächenoxiden und zum anderen die Abgabe von CO_2 . So bilden sich nach [185] und [184] Oberflächenoxiden bzw. Hydroxide und homozyklische Kohlenstoffverbindungen.

Die mit der Abgabe von CO_2 einhergehende Verringerung der Kohlenstoffmenge verringert den Kontakt zwischen den Kohlenstoffpartikeln und erhöht somit den elektrischen Widerstand der Elektroden. Darüber hinaus führt sie zu einer Abnahme der Katalysatordicke und erhöht damit den Kontaktwiderstand zu den Bipolarplatten [181]. Die Bildung einer Oxidschicht durch die Kohlenstoffkorrosion erhöht laut [184] den elektrischen Widerstand des Kohlenstoffes und somit die Leitungsverluste. Darüber hinaus geht mit der Kohlenstoffkorrosion eine Zunahme der Hydrophilie der Katalysatorschicht einher, die einen Anstieg der durch den Massentransport bedingten Verluste hervorruft und aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften der Phosphorsäure zu einer Veränderung der Phosphorsäurekonzentration führt [19].

Die Kohlenstoffkorrosion ist abhängig von der verwendeten Kohlenstoffsorte, der Vorbehandlung, der Betriebstemperatur, dem Elektrodenpotenzial insbesondere der Anode und der Säurekonzentration [185], [187]. Sowohl mit steigender Spannung als auch mit zunehmender Temperatur geht eine Erhöhung der Korrosionsrate einher [185]; dabei verstärkt sich die Gefahr der Kohlenstoffkorrosion laut [19] ab 160°C stark. Die Korrosionsrate nimmt jedoch mit steigender Säurekonzentration ab [187]. [185] und [180] haben beim Vergleich verschiedener Kohlenstoffsorten starke Unterschiede festgestellt. Laut [190] sind vor allem Kohlenstoffe mit hoher Oberfläche anfällig für Kohlenstoffkorrosion, während sich für graphitisierte Kohlenstoffe eine geringere Korrosionsrate ergibt [180]. Eine Möglichkeit alterungsbeständigere Kohlenstoffe mit großer Oberfläche herzustellen, sieht Schmidt in der Verwendung synthetischer Graphite [178]. Darüber hinaus kann auch der Einsatz von Nanotubes die Alterung des Kohlenstoffes hemmen; diese Möglichkeit muss jedoch noch näher untersucht werden [192].

Alterung des Katalysators

Die Abnahme der katalytisch aktiven Zentren lässt sich auf die Platinagglomeration und das Lösen der Partikel vom Kohlenstoffträgermaterial zurückführen. Der Zusammenschluss kleinerer zu größeren Partikeln findet sowohl direkt an der Kohlenstoffoberfläche als auch unter den gelösten Partikeln statt [188] und dominiert die Katalysatoralterung [183]. Der Vorgang der Partikelagglomeration aufgrund der Kohlenstoffkorrosion ist in Abbildung 8-3 schematisch dargestellt. Zunächst findet die Korrosion des Kohlenstoffträgermaterials statt, wodurch sich die Oberfläche des Kohlenstoffes verringert und die Platinpartikel gelöst werden. Im

nächsten Schritt agglomerieren die gelösten Platinpartikel in einem Vorgang, der in der HT-PEFC dem der Koaleszenz entspricht [194].

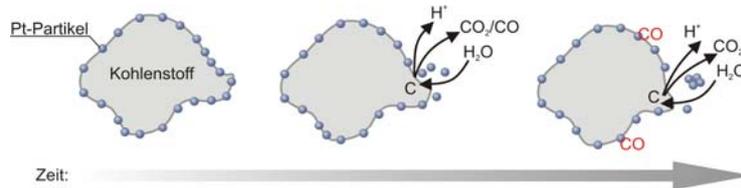


Abbildung 8-3: Auswirkungen der Kohlenstoffkorrosion auf den Katalysator

Im Gegensatz zu Untersuchungen an konventionellen PEFCs konnten in der HT-PEFC bisher keine Katalysatorpartikel in der MEA nachgewiesen werden [194], [195]. Für beide Brennstoffzellentypen ist jedoch gleichermaßen festzustellen, dass die Kathode von der Partikelagglomeration deutlich stärker betroffen ist. Die Partikelgröße der Kathode verdoppelte sich nach Zhai [194] innerhalb von 300 h. Für diese Beobachtung wird wie schon bei der Kohlenstoffkorrosion das Auftreten hoher Kathodenpotenziale verantwortlich gemacht [194], [37], [196]. Die Alterung des Katalysatormaterials wird somit durch die gleichen Betriebsbedingungen wie die Kohlenstoffkorrosion negativ beeinflusst.

A 3.3 Abschätzung der Temperaturgradienten

Die Abschätzung des Temperaturgradienten wird im Folgenden am Beispiel einer quadratischen Bipolarplatte vorgestellt. Die Länge der Platte ergibt sich aus $l = \sqrt{\text{aktiverFläche}}$. Die Fläche A kann aus $A = d \cdot l$ berechnet werden. Der Abstand zwischen Wärmequelle (aktiver Fläche) und Kühlung a wird auf 1 cm festgelegt. Die Wärmemenge Q ergibt sich aus dem Produkt der thermischen Leistungsdichte und der aktiven Fläche. Somit kann der Temperaturgradient in Abhängigkeit von der gewählten aktiven Fläche und der Plattendicke nach Gleichung 4-4 abgeschätzt werden.

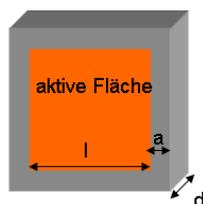


Abbildung 8-4: Skizze zur Abschätzung des Temperaturgradienten

A 3.4 Materialanforderungen BPP

Tabelle 8-7: Ergänzung Material-Anforderungen an BPP

Spezifikation	Bipolarplattenmaterial	
	Graphit	Metall
Elektrischer Übergangswiderstand	<0,01 Ωcm^2 [199]	<0,01 Ωcm^2 [199]
Korrosionsstrom	<16 $\mu\text{A}/\text{cm}$ [199], [215]	<16 $\mu\text{A}/\text{cm}$ [199], [209]

Korrosionsrate	keine Abgaben	95µm/Jahr (95% Ionenaustrag mit Produktwasser) [210]
Fremdionenabgabe	$8 \cdot 10^{-7}$ mol/cm ² nach 5000h [203]	$8 \cdot 10^{-7}$ mol/cm ² [198]
Thermische Leitfähigkeit	>20 [W/mK] [212]	so hoch wie möglich [199]
Wasserstoff Permeabilität	$< 2 \cdot 10^{-6}$ cm ³ /(scm ²) [203]	$< 10^{-4}$ cm ³ /(scm ²) [199]
Zugfestigkeit	41MPa [203]	keine Abgaben
Biegefestigkeit	>49MPa [226]	keine Abgaben
Kerbzähigkeit	40,5 J/m [226], [203]	keine Abgaben

A 3.5 Fertigung von BPP

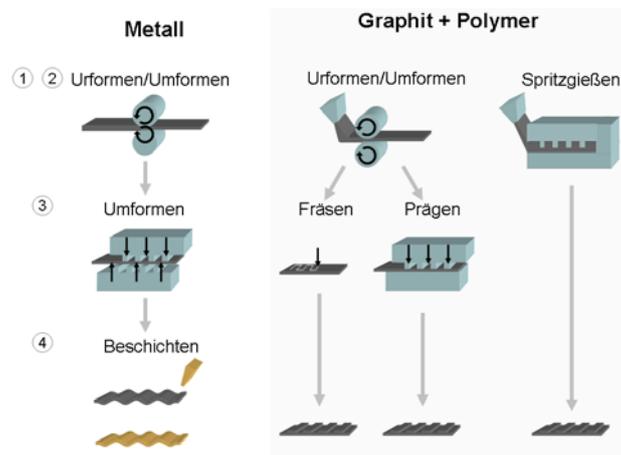


Abbildung 8-5: Bipolarplattenherstellung

A 3.6 Abschätzung der Ausbeute an fehlerfreien Stacks in Abhängigkeit von der Zellzahl und dem Qualitätsniveau

Die in Abbildung 8-6 dargestellte Ausbeute an Stacks wurde nach [247] unter Verwendung der Gleichung 8-12 unter der Voraussetzung einer Vormontage bis auf zwei Teile pro Zelle ermittelt.

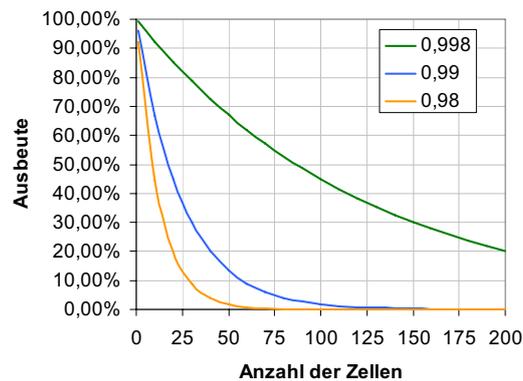


Abbildung 8-6: Stackausbeute in Abhängigkeit von der Anzahl der Zellen

A4 Anhang zum Kapitel 5

A 4.1 Stoffwerte Reformat, Luft, Wärmeträgeröl

Die Abschätzung der Stoffdaten des Reformats und der Luft erfolgt auf Grundlage von [58 Kapitel D]. Für den Temperaturbereich von 160 bis 200 °C sind die Ergebnisse in Tabelle 8-8 für Reformat und in Tabelle 8-9 für Luft aufgeführt.

Tabelle 8-8: ausgewählte Stoffdaten Reformat für den Temperaturbereich von 160 bis 200°C

Temperatur in °C	Dichte kg/m ³	dynamische Viskosität Pas=Ns/m ²	kinematische Viskosität m ² /s	Wärme- kapazität cp KJ/kgK	Wärmeleit- fähigkeit W/mK	Prandtlzahl
160	0,5397	1,65E-05	7,69E-05	5,6451	0,1080	0,8644
170	0,5304	1,70E-05	8,20E-05	5,6465	0,1104	0,8675
180	0,5157	1,74E-05	8,76E-05	5,6480	0,1128	0,8709
190	0,5046	1,78E-05	9,32E-05	5,6495	0,1152	0,8741
200	0,4949	1,83E-05	9,91E-05	5,6509	0,1177	0,8782

Tabelle 8-9: ausgewählte Stoffdaten Luft für den Temperaturbereich von 160 bis 200°C

Temperatur in °C	Dichte kg/m ³	dynamische Viskosität Pas=Ns/m ²	kinematische Viskosität m ² /s	Wärme- kapazität cp KJ/kgK	Wärmeleit- fähigkeit W/mK	Prandtlzahl
160	0,8036	2,2358E-05	2,7822E-05	1,0195	0,0357	0,6388
170	0,7855	2,3517E-05	2,994E-05	1,021	0,0364	0,6598
180	0,76815	2,4707E-05	2,5806E-05	1,0225	0,0371	0,6808
190	0,75155	2,5926E-05	3,4498E-05	1,0242	0,0378	0,7021
200	0,73565	2,7176E-05	2,5806E-05	1,0259	0,0385	0,7236

Die Daten für das Wärmeträgermedium Ucotherm S-15-A sind dem Datenblatt des Herstellers FRAGOL Schmierstoff GmbH + Co KG entnommen und in Tabelle 8-10 zusammengefasst.

Tabelle 8-10: Stoffdaten des Wärmeträgermediums Ucotherm S-15-A

Temperatur in °C	Dichte kg/m ³	dynamische Viskosität Pas=Ns/m ²	kinematische Viskosität m ² /s	Temperatur- leitfähigkeit a m ² /s 10-8	Wärme- kapazität cp [KJ/kgK]	Wärme- leit- fähigkeit [W/mK]	Prandtl- zahl
-20	1045	0,628	6,01E-04	8,32	1,84	0,16	7222
0	1029	0,1237	1,20 E-04	8,27	1,88	0,16	1453,5
20	1013	0,0406	4,01E-05	8,18	1,93	0,16	489,8
40	997	0,018	1,81E-05	8,15	1,97	0,16	221,6
60	981	0,0098	9,99E-06	8,06	2,01	0,159	123,9
80	965	0,0063	6,53E-06	8,04	2,05	0,159	81,2
100	949	0,0044	4,64E-06	7,87	2,13	0,159	58,9
120	933	0,0031	3,32E-06	7,85	2,17	0,159	42,3
140	917	0,0024	2,62E-06	7,85	2,21	0,159	33,4
160	901	0,0019	2,11E-06	7,79	2,25	0,158	27,1
180	885	0,0016	1,81E-06	7,8	2,29	0,158	23,2
200	869	0,0013	1,50E-06	7,8	2,33	0,158	19,2
220	853	0,0011	1,29E-06	7,82	2,37	0,158	16,5

A 4.2 Auswahl Fügeverfahren

Tabelle 8-11: Auswahl Fügeverfahren

	Anwendbarkeit	Prozesskriterien				
		Dichtheit	Temperaturbeständigkeit	Langzeitverhalten	Wärmeleitfähigkeit	Elektrische Leitfähigkeit
Zusammensetzen	nein	--	++	0	+	+
Füllen	nein					
An- und Einpressen	ja	+	++	0	+	0
Urformen	nein					
Umformen	nein					
Löten	ja	+	+	+	+	0
Textiles Fügen	nein					
Kleben	ja	0	0	0	0	0
Schweißen	ja	++	++	+	++	0
		Fertigungskriterien				
		Zeitaufwand	Fertigungsaufwand	Automatisierbarkeit	Fehlerquote	Kosten
Zusammensetzen	nein	0	0	0	-	+
Füllen	nein					
An- und Einpressen	ja	0	+	0	0	0
Urformen	nein					
Umformen	nein	0	--	0	0	0
Löten	ja	-	0	+	+	0
Textiles Fügen	nein					
Kleben	ja	-	-	+	+	0
Schweißen	ja	++	0	++	+	++

A 4.3 Druck-Dehnungsuntersuchungen der Stackkomponenten

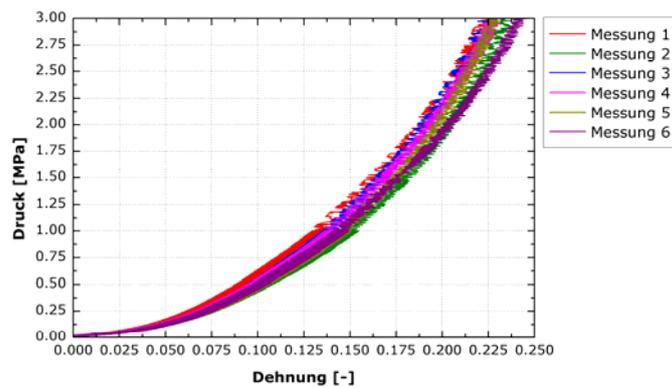


Abbildung 8-8: Druck-Dehnungs-Messung von sechs MEA-Proben (T = 23° C)

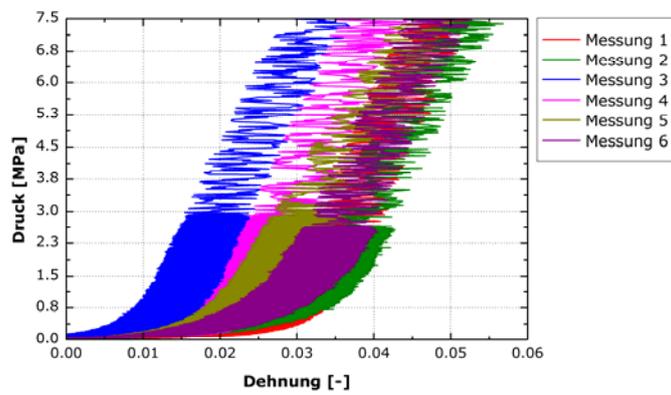


Abbildung 8-9: Druck-Dehnungs-Messungen von sechs PFA-Proben ($T = 23^{\circ} \text{C}$)

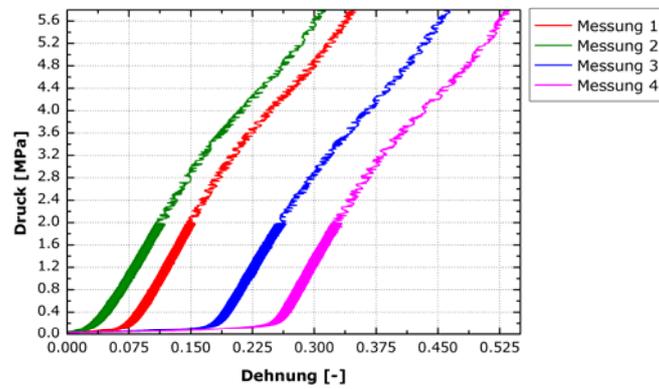


Abbildung 8-10: Druck-Dehnungs-Messungen von vier Sigralflex-Proben ($T = 23^{\circ} \text{C}$)

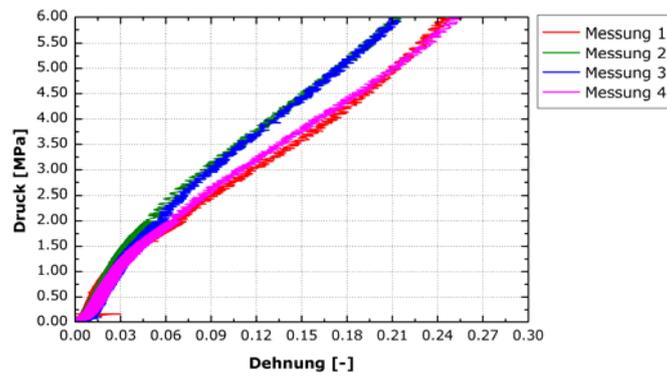
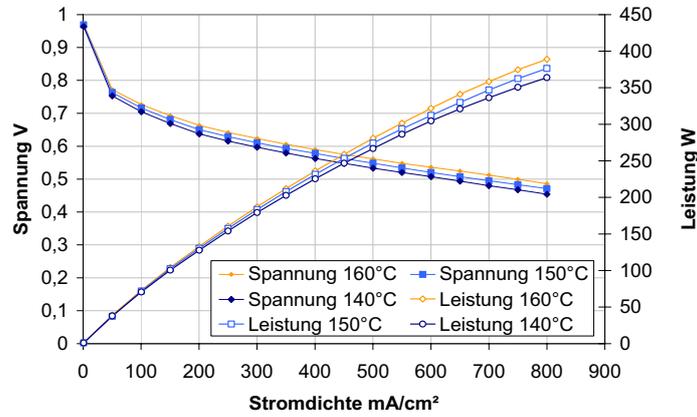
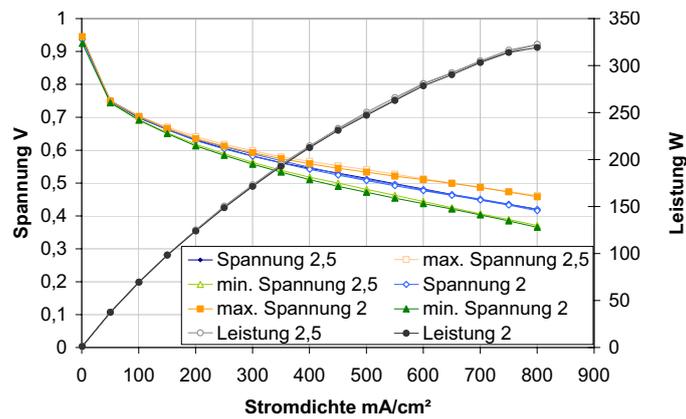
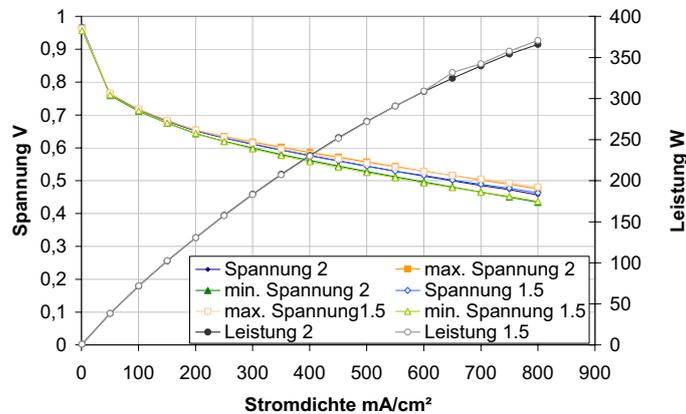


Abbildung 8-11: Druck-Dehnungs-Messungen von vier Viton-Proben ($T = 23^{\circ} \text{C}$)

A5 Anhang zum Kapitel 6

A 5.1 Stackkonzept I

Abbildung 8-12: Variation der Temperatur ($H_2/Luft$ 2/2)Abbildung 8-13: Variation der Kathodenstöchiometrie ($H_2/Luft$ Brenngasnutzung 50%, $160^\circ C$)Abbildung 8-14: Variation der Anodenstöchiometrie ($H_2/Luft$ Luftzahl 2, $160^\circ C$)

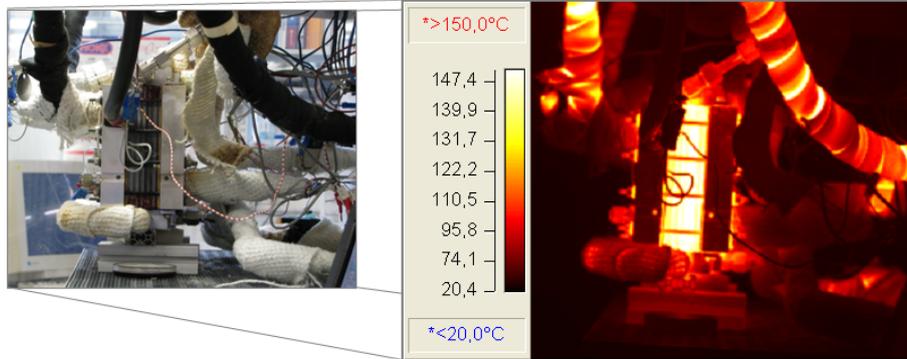
A 5.2 Temperaturverteilung

Abbildung 8-15: Aufnahme des Temperaturprofils mithilfe einer Thermokamera

DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit ist am Institut für Energieforschung IEF-3 der Forschungszentrum Jülich GmbH entstanden. Nach dem erfolgreichen Abschluß meines Promotionsvorhabens gibt es eine Menge beruflicher und privater Gründe „danke zu sagen“...also:

Meinem Doktorvater und Institutsleiter des IEF-3 Herrn Professor Stolten danke ich darüber hinaus für das spannende Dissertationsthema sowie die exzellente fachliche Betreuung und die beständige Unterstützung in den einzelnen Phasen der Dissertation. Für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und der Zweitberichterstattung und den damit verbundenen Aufwand danke ich Herrn Professor Feldhusen und Herrn Professor. Turek.

Herrn PD. Dr. Lehnert möchte ich für herausragende Unterstützung und Betreuung danken, die sich von fachlichen Diskussionen bis zum Korrigieren der Zusammenschrift erstreckte.

Für ihre tatkräftige Unterstützung danke ich dem Labor-Team der Gruppe HPB, ohne die die Durchführung der experimentellen Arbeiten nicht so reibungslos möglich gewesen wäre: H.-F. Oetjen, B. Schumacher, J. Bohner, M. Prawitz und C. Giehler. Ebenso danke ich den Studien- und Bachelorarbeitern für die Hilfe und Mitarbeit.

Mein besonderer Dank gilt meinen Kollegen M. Wannert, C. Trappmann, Dr. H. Echsler, N. Jahani, W. Maier, und L. Lüke, die mit mir in einem Büro die alltäglichen Freuden, aber auch das Leid geteilt haben, und mir stets helfend zur Seite standen. Auch den vielen weiteren Kollegen und Kolleginnen des IEF-3 und des Forschungszentrums, die durch ihre Hilfe und Unterstützung zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle danken.

Meinen Eltern und meiner Schwester Gitte danke ich vor allem für den starken Rückhalt und das in mich gesetzte Vertrauen sowie die liebevolle Ermutigung während meines gesamten bisherigen Lebens. Für die selbstlose Unterstützung und den bedingungslosen Rückhalt sowohl im täglichen Leben als auch beim Korrigieren der Arbeit möchte ich meinem Freund Clemens danken, ohne den die Arbeit nicht Ihre heutige Form hätte.

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politikszenerarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal
SYNTHESIS REPORT**
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**
Results of a bilateral German-Turkish Research Project
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jüngerer Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahrringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **in Bearbeitung**
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs
Final Report
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**
von M. Müller (2008), 207 Seiten
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**
(2009), ca. 230 Seiten
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**
by J. Toscano (2009), 168 pages
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**
von S. Zügner (2009), 136 Seiten
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),
Getr. Pag.
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**
by M. Mitri (2009), IV, 128 pages
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebefeueten Kombikraftwerken**
von M. Müller (2009), 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten
ISBN: 978-3-89336-569-2
36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**
von M. Ettler (2009), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-570-8
37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-572-2
38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**
by T. Kirchartz (2009), IV, 198 pages
ISBN: 978-3-89336-573-9
39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI pages
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-578-4
41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen**
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten
ISBN: 978-3-89336-580-7
42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten
ISBN: 978-3-89336-582-1
43. **Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process**
by A. J. Ellett (2009), 176 pages
ISBN: 978-3-89336-581-4
44. **Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften**
von S. C. Fischer (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-584-5
45. **IEF-3 Report 2009. Basic Research for Applications**
(2009), 217 Seiten
ISBN: 978-3-89336-585-2
46. **Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht**
von R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten
(2009), xi, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-587-6
47. **Aging of ¹⁴C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility**
by N. D. Jablonowski (2009), IX, 104 pages
ISBN: 978-3-89336-588-3
48. **Entwicklung eines energetischen Sanierungsmodells für den europäischen Wohngebäudesektor unter dem Aspekt der Erstellung von Szenarien für Energie- und CO₂-Einsparpotenziale bis 2030**
von P. Hansen (2009), XXII, 281 Seiten
ISBN: 978-3-89336-590-6

49. **Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme**
von R. Trebbels (2009), iii, 135 Seiten
ISBN: 978-3-89336-591-3
50. **Bruchmechanische Untersuchung von Metall / Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle**
von B. Kuhn (2009), 118 Seiten
ISBN: 978-3-89336-592-0
51. **Wasserstoff-Emissionen und ihre Auswirkungen auf den arktischen Ozonverlust**
Risikoanalyse einer globalen Wasserstoffwirtschaft
von T. Feck (2009), 180 Seiten
ISBN: 978-3-89336-593-7
52. **Development of a new Online Method for Compound Specific Measurements of Organic Aerosols**
by T. Hohaus (2009), 156 pages
ISBN: 978-3-89336-596-8
53. **Entwicklung einer FPGA basierten Ansteuerungselektronik für Justageeinheiten im Michelson Interferometer**
von H. Nöldgen (2009), 121 Seiten
ISBN: 978-3-89336-599-9
54. **Observation – and model – based study of the extratropical UT/LS**
by A. Kunz (2010), xii, 120, xii pages
ISBN: 978-3-89336-603-3
55. **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**
von S. K. Karim (2010), VIII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-610-1
56. **Kombination eines Gebäudekondensators mit H₂-Rekombinatorelementen in Leichtwasserreaktoren**
von S. Kelm (2010), vii, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-611-8
57. **Plant Leaf Motion Estimation Using A 5D Affine Optical Flow Model**
by T. Schuchert (2010), X, 143 pages
ISBN: 978-3-89336-613-2
58. **Tracer-tracer relations as a tool for research on polar ozone loss**
by R. Müller (2010), 116 pages
ISBN: 978-3-89336-614-9

59. **Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) to Yangtze River sediments and their components**
by J. Zhang (2010), X, 109 pages
ISBN: 978-3-89336-616-3

60. **Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂**
Studie im Auftrag des BMWi
von W. Kuckshinrichs et al. (2010), X, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-617-0

61. **Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen**
von M. Betz (2010), XII, 112 Seiten
ISBN: 978-3-89336-618-7

62. **Politikszenerien für den Klimaschutz V – auf dem Weg zum Strukturwandel, Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030**
hrsg. von P. Hansen, F. Chr. Matthes (2010), 276 Seiten
ISBN: 978-3-89336-619-4

63. **Charakterisierung Biogener Sekundärer Organischer Aerosole mit Statistischen Methoden**
von C. Spindler (2010), iv, 163 Seiten
ISBN: 978-3-89336-622-4

64. **Stabile Algorithmen für die Magnetotomographie an Brennstoffzellen**
von M. Wannert (2010), ix, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-623-1

65. **Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für CO₂-freie Kraftwerke**
von D. Schlehüser (2010), VII, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-630-9

66. **Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen**
von W. Schafbauer (2010), VI, 164 Seiten
ISBN: 978-3-89336-631-6

67. **Disposal strategy of proton irradiated mercury from high power spallation sources**
by S. Chiriki (2010), xiv, 124 pages
ISBN: 978-3-89336-632-3

68. **Oxides with polyatomic anions considered as new electrolyte materials for solid oxide fuel cells (SOFCs)**
by O. H. Bin Hassan (2010), vii, 121 pages
ISBN: 978-3-89336-633-0

69. **Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse**
von A. Bendzulla (2010), IX, 203 Seiten
ISBN: 978-3-89336-634-7

