Lokale Entropieproduktionsraten in der Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzelle

Von der Fakultät Maschinenbau
der Helmut-Schmidt-Universität
Universität der Bundeswehr Hamburg
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Marc Siemer

aus Gehrden

Hamburg, im Juli 2007

1. Referent:	Univ.-Prof. Dr.-Ing. Stephan Kabelac
2. Referent:	Univ.-Prof. Dr.-Ing. Bernd Niemeyer

Tag der Promotion: 20. Juni 2007

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Assistent am Institut für Thermodynamik der Helmut-Schmidt-Universität in Hamburg.
Dem Leiter des Instituts Prof. Dr.-Ing. Stephan Kabelac möchte ich für die Anregung des Themas und die Möglichkeit zur freien Arbeit danken.
Dem zweiten Prüfer, Prof. Dr.-Ing. Bernd Niemeyer, danke ich für die Übernahme des Koreferats. Desweiteren gilt mein Dank dem Vorsitzenden der Prüfungskomission, Prof. Dr.-Ing. Franz Joos.
Meinen ehemaligen Instituskollegen danke ich für die gute Zusammenarbeit und ihre Hilfsbereitschaft in allen Belangen.
Ein besonderer Dank gilt meinem ehemaligen Bürokollegen Dr.-Ing. Christopher Holzknecht, der durch eine freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und konstruktive Diskussionen zu dieser Arbeit beigetragen hat.
Meiner Familie danke ich für die Unterstützung und Aufmunterung in schwierigen Phasen der Arbeit.
Danke Vanessa, Sophie und Lennard.

Hamburg, im Juli 2007

Inhaltsverzeichnis

Formelzeichen **vii**

1 Einleitung **1**

2 Die PEM-Brennstoffzelle **6**

2.1 Aufbau der PEMFC 7

2.2 Thermodynamik der PEMFC 10

2.2.1 Die reversible Zellspannung (thermodynamisch) 10

2.2.2 U/i-Kennlinie und Wirkungsgraddefinitionen 13

2.3 Elektrochemie der PEMFC 17

2.3.1 Die Galvanispannung im Gleichgewicht 17

2.3.2 Standard-Elektrodenpotenzial und reversible Zellspannung (Elektrodenbetrachtung) 20

2.3.3 Elektrodenkinetik 21

2.3.4 Die anodische H_2-Oxidation 27

2.3.5 Die kathodische O_2-Reduktion 29

3 Irreversibilitäten der PEMFC **34**

3.1 Grundlagen der Thermodynamik irreversibler Prozesse 34

3.2 Lokale Entropieproduktionsraten bei der PEMFC 39

4 PEMFC-Modell **43**

4.1 Aufbau des verwendeten Modells 43

4.2 Die Gasdiffusionsschicht (Backing) 44

4.2.1 Stofftransport in porösen Medien 44

4.2.2 Anodenbacking 51

4.2.3 Kathodenbacking 54

4.3 Die Reaktionsschicht 56

4.3.1 Anodenreaktionsschicht 57

4.3.2 Kathodenreaktionsschicht 60
4.4 Membran 62
4.4.1 Membranaufbau 62
4.4.2 Wassergehalt, Quellungsfaktor 63
4.4.3 Adsorptionsisotherme 63
4.4.4 Allgemeine Transportgleichungen 65
4.4.5 Phänomenologische Koeffizienten 67
4.4.6 Äquivalenzbeziehung zu dem Modell nach Neubrand 70
4.4.7 Verwendete Modellgleichungen 71
4.4.8 Transportparameter 76
4.5 Gesamtmodell 81
4.5.1 Zufuhrkanäle 81
4.5.2 Fortran-Programm 83

5 Simulationsergebnisse 86
5.1 Stromdichte/Spannungs-Kennlinie 87
5.2 Lokale Feldgrößen 90
5.2.1 Membran-Wassergehalt 90
5.2.2 Elektrisches Potenzial 92
5.2.3 Temperatur 94
5.2.4 Partialdrücke in den Diffusionsschichten 96
5.3 Lokale Entropieproduktionsraten 100
5.4 Flächenspezifische Entropieproduktion und Verlustanalyse 114

6 Zusammenfassung und Ausblick 120

Anhang 122
A Galvani-Spannung der Sauerstoff-Elektrode 122
B Stoffdaten 123
C Berechnung der dynamischen Viskositäten 124
D Umformung der Dusty-Gas-Modellgleichungen 126
E Allgemeine Transportgleichung für die el. Stromdichte in der Membran 128
F Identität von l_{ww} und $\hat{l}_{\mathrm{ww}}$ 129

Literaturverzeichnis 130

Lebenslauf 143

Formelzeichen

Lateinische Buchstaben

Formelzeichen	Erläuterung	Einheit
a	Parameter für Tafel-Gleichung	V
a_i	Aktivität der Komponente i, Konstante	-
A_r	Affinität	J/mol
b	Tafel-Steigung	V
b^*	Steigung der modifizierten Tafel-Gerade	1/V
B_0	Permeabilität	m^2
c	Stoffmengenkonzentration	$\mathrm{mol/m^3}$
c_p	isobare spez. Wärmekapazität	J/kg K
d	Dicke	m
$Đ_\mathrm{ij}$	Stefan-Maxwell-Diffusionskoeffizient	$\mathrm{m^2/s}$
$Đ_\mathrm{ij}^\mathrm{e}$	effektiver Stefan-Maxwell-Diffusionskoeffizient	$\mathrm{m^2/s}$
D^f	Fickscher Diffusionskoeffizient	$\mathrm{m^2/s}$
D^K	Knudsen-Diffusionskoeffizient	$\mathrm{m^2/s}$
$D^\mathrm{K,e}$	effektiver Knudsen-Diffusionskoeffizient	$\mathrm{m^2/s}$
e^-	Elektron	-
E_AD	Aktivierungsenergie (Diffusionskoeffizient)	J/mol
$E_\mathrm{A\kappa}$	Aktivierungsenergie (el. Leitfähigkeit)	J/mol
E_h	Elektrodenpotenzial	V
$\dot{E}x_\mathrm{v}$	Exergieverluststrom	W
f_v	Oberflächenvergrößerungsfaktor	-
f_p^o	Polaritätsfaktor	-
f_Q^o	Quantenfaktor	-
G	freie Enthalpie	J
$\Delta^\mathrm{r} g$	molare freie Reaktionsenthalpie	J/mol
$\Delta g^{\neq}$	molare freie Aktivierungsenthalpie	J/mol
h	molare Enthalpie	J/mol
$\Delta^\mathrm{v} h$	molare Verdampfungsenthalpie	J/mol

$\Delta^{\mathrm{r}}h$	molare Reaktionsenthalpie	J/mol
i	Stromdichte	$\mathrm{A/m^2}$
i_0	Austauschstromdichte	$\mathrm{A/m^2}$
J	Molenstromdichte	$\mathrm{mol/m^2\,s}$
J_{i}	thermodynamischer Fluss eines Prozesses i	*variabel*
$J_{\mathrm{H^+}}$	molare Protonenstromdichte	$\mathrm{mol/m^2\,s}$
$J_{\mathrm{H_2}}$	molare Wasserstoffstromdichte	$\mathrm{mol/m^2\,s}$
$J_{\mathrm{H_2O}}$	molare Wasserstromdichte	$\mathrm{mol/m^2\,s}$
$J_{\mathrm{N_2}}$	molare Stickstoffstromdichte	$\mathrm{mol/m^2\,s}$
$J_{\mathrm{O_2}}$	molare Sauerstoffstromdichte	$\mathrm{mol/m^2\,s}$
J_{q}	Wärmestromdichte	$\mathrm{W/m^2}$
J_{q}^*	Wärmestromdichten-Quellterm	$\mathrm{W/m^2}$
k	Reaktions-Geschwindigkeitskonstante	*variabel*
K	Gleichgewichtskonstante	-
l	modifizierter phänomenologischer Koeffizient	
L	Länge	m
L	phänomenologischer Koeffizient	
M	molare Masse	kg/mol
n	Stoffmenge	mol
n_{i}	Konstante	-
n_{el}	Anzahl transportierter Elektronen	-
p	Druck	Pa
P	Leistung	W
$\hat{P}$	flächenspezifische Leistung	$\mathrm{W/m^2}$
p_{c}	kritischer Druck	Pa
p_{i}	Partialdruck der Komponente i	Pa
p^{s}	Sättigungsdruck	Pa
$\dot{Q}$	Wärmestrom	W
Q	elektrische Ladung	C
r_{el}	spez. elektrischer Widerstand	$\Omega\,\mathrm{m}$
r_{p}	Porenradius	m
s	Quellungsfaktor	-
S	Entropie	J/K
S_{i}	Substanz i	-
S_{irr}	irreversibel erzeugte Entropie	J/K
$\dot{S}_{\mathrm{irr}}$	Entropieproduktionsrate	W/K

$\hat{\dot{S}}_{\mathrm{irr}}$	flächenspez. Entropieproduktionsrate	$\mathrm{W/m^2K}$
$\Delta^{\mathrm{r}}s$	molare Reaktionsentropie	$\mathrm{J/mol\,K}$
$\Delta^{\mathrm{r}}S$	Reaktionsentropie	J/K
t	Zeit	s
$t_{\mathrm{H_2O}}$	Transportzahl von Wasser	-
T	thermodynamische Temperatur	K
T_{c}	kritische Temperatur	K
T_{r}	reduzierte Temperatur	-
T_{U}	Umgebungstemperatur	K
U	Zellspannung	V
U^{rev}	reversible Zellspannung	V
V	Volumen	$\mathrm{m^3}$
$v_{\mathrm{i}}^{\mathrm{D}}$	Diffusionsvolumen	-
x	Molanteil	-
X_{i}	thermodynamische Kraft eines Prozesses i	*variabel*
X_{tr}	Ionentauscherkapazität der trockenen Membran	mol/kg
y	Variable	-
z	Ladungszahl	-
z	Membrankoordinate (trocken)	m
$\tilde{z}$	Membrankoordinate (feucht)	m
Z_{c}	kritischer Realfaktor	-

Griechische Buchstaben

Formelzeichen	Erläuterung	Einheit
α	kathodischer Durchtrittsfaktor	-
β	Proportionalitätsfaktor	-
γ	Aktivitätskoeffizient, Reaktionsordnung	-
ε	Porosität	-
η	dynamische Viskosität	$\mathrm{kg/m\,s}$
η	Überspannung	V
η_{D}	Durchtrittsüberspannung	V
θ	Belegungsgrad	-
κ	spez. elektrische Leitfähigkeit	S/m
λ	Wassergehalt	-

λ_{th}	thermische Leitfähigkeit	W/m K
μ	Dipolmoment	Debye
μ_{i}	chemisches Potenzial der Komponente i	J/mol
μ_{r}	reduziertes Dipolmoment	J/mol
$\tilde{\mu}_{\mathrm{i}}$	elektrochemisches Potenzial der Komponente i	J/mol
ν_{i}	stöchiometrischer Koeffizient	-
ξ	Koeffizient	-
ξ	Wirkungsgrad	-
ξ_{r}	Reaktionslaufzahl	mol
π	Peltierkoeffizient	-
ρ	Dichte	$\mathrm{kg/m^3}$
σ	volumetrische Entropieproduktionsrate	$\mathrm{W/m^3\,K}$
$\tilde{\sigma}$	Entropieproduktionsrate	W/K
$\hat{\sigma}$	Kraft-Fluß-Produkt	$\mathrm{W/m^3\,K}$
τ	Tortuosität	-
ϕ	elektrisches Potenzial, Galvanipotenzial	V
$\Delta\phi$	Galvanispannung	V

Indizes

Formelzeichen	Erläuterung
+	Protonen, anodisch
-	kathodisch
*	auf trockene Luft bezogen
0	Reinstoff, Standardzustand
a	aussen
A	Anode
AB	Anodenbacking
AR	Anodenreaktionsgrenzfläche
ad	Adsorption
B	Backing
C	Carnot-Parameter
D	Diffusion, Durchtritt
des	Desorption
ges	gesamt
H_2	Wasserstoff

H_2O	Wasser
i	Komponente i
irr	irreversibel
j	Komponente j
K	Kathode, Konzentration
KB	Kathodenbacking
KR	Kathodenreaktionsgrenzfläche
Kn	Knudsen
M	Membran
O_2	Sauerstoff
N_2	Stickstoff
ox	oxidiert
R	Reaktion
red	reduziert
ref	Referenzzustand
rev	reversibel
RS	Reaktionsschicht
SM	Stefan-Maxwell
ST	Stofftransport
SO_3^-	Sulfit-Ionen
th	thermodynamisch
v	viskose Strömung, Konvektion
V	Verlust
w	Wasser
Ω	auf Ohmsche Vorgänge beziehend

Konstanten (Werte nach CODATA: 2002)[77]

Formelzeichen	Erläuterung	Wert	Einheit
F	Faraday-Konstante	96485,3383	C/mol
k	Boltzmann-Konstante	R/N_A	J/K
N_A	Avogadro-Konstante	$6{,}0221353 \cdot 10^{23}$	1/mol
p_0	Standarddruck	1000	hPa
R	universelle Gaskonstante	8,314472	J/mol K
T_0	Standardtemperatur	298,15	K

1 Einleitung

Die Entwicklung von Brennstoffzellen könnte die Art und Weise der Gewinnung und des Verbrauchs von Energie in unserer Welt revolutionieren. Heute erzeugen wir mit ineffizienten Methoden Energie, mit deren Hilfe wir Produkte herstellen, die anschließend durch Korrosion zerstört werden.

(Peter W. Atkins [3])

Obwohl das Funktionsprinzip der Brennstoffzelle schon vor mehr als 160 Jahren durch Christian. F. Schönbein und Sir William R. Groove entdeckt wurde [14], kommt dieser Technologie erst in den letzten zwei Jahrzehnten eine höhere Aufmerksamkeit zu. Nachdem die Brennstoffzelle durch die Entwicklung von Turbine, Motor und Generator zunächst ins Abseits gedrängt wurde und nur in Spezialanwendungen wie z.B. bei den Apollo-Raumfahrtmissionen zur Anwendung kam, finden seit einigen Jahren weltweit enorme Forschungsaktivitäten statt, die eine breite kommerzielle Einführung dieser Technologie in den kommenden Jahren möglich erscheinen lassen.

Die mittlerweile allgegenwärtige Diskussion über den Treibhauseffekt und die absehbare Knappheit der konventionellen fossilen Energieträger erfordern ein Umdenken in der Energiepolitik. Der Bedarf an effizienten Energiewandlungsmethoden nimmt nicht zuletzt aufgrund steigender Rohstoffkosten stetig zu.

Die Brennstoffzelle hat das Potenzial, vorhandene Primärenergieträger mit einem sehr hohen Wirkungsgrad in elektrische Energie zu überführen. Möglich wird dies durch die direkte Umwandlung der chemischen Energie ohne den Umweg der Wärmeerzeugung durch Verbrennung. Derzeit werden im überwiegendem Maße Wärmekraftmaschinen zur Stromerzeugung eingesetzt, bei denen die chemisch gebundene Energie zunächst in Wärme überführt wird, mit der, z.B. in einem Dampfkreisprozess, letztlich ein Generator angetrieben wird. Bei der Bewertung solch einer Energiewandlungskette kommt aus thermodynamischer Sicht der *Exergie* bzw. dem *Exergieverlust* eine zentrale Bedeutung zu. Im Gegensatz zu der Erhaltungsgröße Energie, bei der keine Aussage über die Wertigkeit einer Energieform getroffen

wird, kennzeichnet die Exergie den Anteil der Energie, der in alle anderen Energieformen überführt werden kann. Während elektrische Energie ebenso wie kinetische oder potenzielle Energie aus reiner Exergie besteht, hat Wärme immer auch einen Anergieanteil, dessen Umwandlung in Exergie und damit z.B. in elektrische Energie auf Grund des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik unmöglich ist. Die aus einem Wärmestrom $\dot{Q}$ maximal gewinnbare elektrische Leistung ist

$$P_{\max} = \xi_{\mathrm{C}} \cdot \dot{Q} \tag{1.1}$$

mit dem Carnot-Wirkungsgrad

$$\xi_{\mathrm{C}} = 1 - \frac{T_{\mathrm{U}}}{T}. \tag{1.2}$$

Der Exergieanteil ist demnach nur von der Temperatur T der Wärmezufuhr und der Umgebungstemperatur T_{U} abhängig.

Der aus Effizienzgründen zu minimierende Exergieverluststrom wird durch Irreversibilitäten verursacht und ist mit

$$\dot{E}x_{\mathrm{v}} = T_{\mathrm{U}} \cdot \dot{S}_{\mathrm{irr}} \tag{1.3}$$

proportional zur Entropieproduktionsrate $\dot{S}_{\mathrm{irr}}$. Jeder natürliche Prozess ist dabei mit Irreversibilitäten, d.h. Verlusten, verbunden, die zu einer Entropieerzeugung und einem Exergieverlust führen. Eine Exergiebilanz ist aus den genannten Gründen thermodynamisch aussagekräftiger als eine Energiebilanz, die dennoch weit häufiger aufgestellt wird.

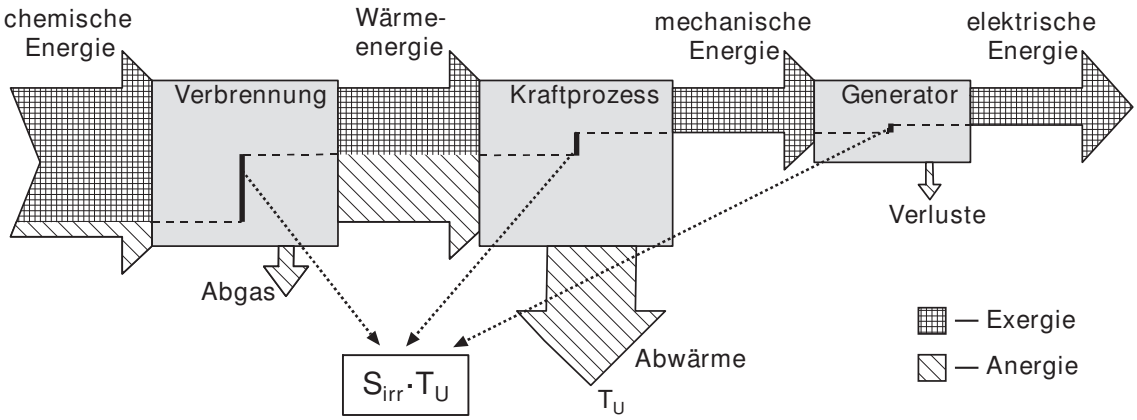

Abb. 1.1: Schematisches Exergie/Anergie - Flussbild einer konventionellen Wärmekraftanlage.

In Abbildung 1.1 ist ein Exergie/Anergie - Flussbild für eine konventionelle Wärmekraftanlage dargestellt. Die im Energieträger chemisch gebundene Energie ist sehr exergiereich [4]. Die hohen Irreversibilitäten bei der Verbrennung führen aber zu einem großen Exergieverlust, da die erzeugte Wärme einen relativ hohen Anergieanteil mit sich führt. Im Kraftprozess und im Generator kommt es zu weiteren Verlusten, die auftretenden Irreversibilitäten sind jedoch verhältnismäßig klein. Nach Baehr und Kabelac [4] beträgt der exergetische Wirkungsgrad des Wärmeerzeugers nur ca. 50 %, während die Wärmekraftmaschine auf ca. 85 % und der Generator auf Werte über 95 % kommt.

Das Schaubild macht deutlich, daß nur ein begrenzter Anteil der Wärmeenergie in mechanische bzw. elektrische Energie überführt werden kann, selbst wenn die beiden letzten Glieder der Prozesskette verlustfrei wären. Die bei der Verbrennung erzeugte Anergie muss immer über einen Abwärmestrom an die Umgebung abgegeben werden. Sie könnte höchstens für Niedertemperatur-Heizzwecke genutzt werden.

Bei der Brennstoffzelle ist diese Einschränkung prinzipiell nicht vorhanden, da die chemische Energie direkt in elektrische Energie gewandelt wird. Der Umweg über die anergiereiche Wärme bleibt aus und der Carnot-Wirkungsgrad als obere Grenze des idealen Prozesses entfällt. Dennoch kommt es im realen Betrieb zu nicht unerheblichen Irreversibilitäten, wie Abbildung 1.2 darstellt.

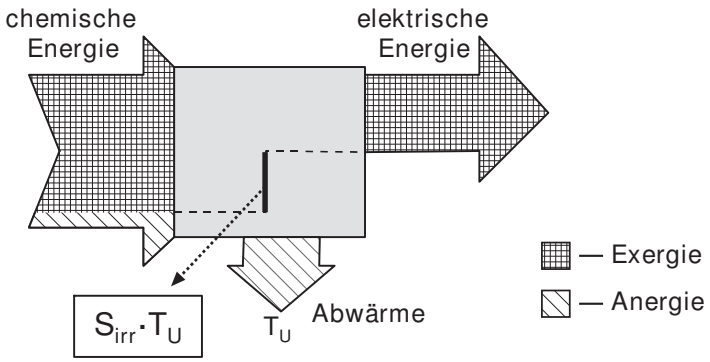

Abb. 1.2: Schematisches Exergie/Anergie - Flussbild einer Brennstoffzelle.

Die durch den Exergieverlust erzeugte Entropie muss auch bei der Brennstoffzelle über einen Abwärmestrom abgeführt werden. Reale Brennstoffzellen wandeln die Brennstoffenergie mit einem Wirkunggrad von ca. 50% in elektrische Energie um, d.h. in etwa die gleiche Energiemenge muss das System in Form von Wärme verlassen. Laborzellen und technisch sehr ausgereifte Produkte für spezielle Anwendungen

kommen auch auf höhere Wirkungsgrade.

Ziel dieser Arbeit ist es, die in der Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC[1]) auftretenden Verluste, die zum Exergieverlust $\dot{E}x_{\mathrm{v}}$ führen, zu quantifizieren. Da die maßgeblichen Vorgänge in der Brennstoffzelle dem Gebiet der Elektrochemie zuzuordnen sind, werden die auftretenden Verluste herkömmlich als Überspannungen definiert. Diese Größen sind für den Thermodynamiker oftmals unzugänglich und zum Teil ungenau in der Zuordnung der auftretenden Irreversibilitäten zu den bedingenden Transportprozessen [65].

Aufbauend auf dem Konzept der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse werden in dieser Arbeit die lokalen volumetrischen Entropieproduktionsraten σ in einer PEMFC berechnet. Sie führen über die flächenbezogenen Entropieproduktionsrate

$$\hat{\dot{S}}_{\mathrm{irr}} = \int_0^L \sigma \, \mathrm{d}z \tag{1.4}$$

zur Exergieverluststromdichte $\hat{\dot{E}}x_{\mathrm{v}}$ (analog zu Gl. (1.3)).

Neben den Elektrodenverlusten und den Ohmschen Spannungsabfällen werden auch Wärme- und Stofftransportverluste berücksichtigt, um zu überprüfen, ob die herkömmliche Vernachlässigung dieser Effekte sinnvoll erscheint. Zur Berechnung der lokalen Entropieproduktionsraten mit der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse müssen die Feldgrößen in der PEMFC bekannt sein. Zu diesem Zweck wird in dieser Arbeit ein PEMFC-Modell entwickelt und in einem Fortran-Programm umgesetzt, mit dem die Bilanz- und Transportgleichungen sowie die Elektrodenreaktionen rechnerisch abgebildet werden.

In der Literatur sind nur wenige Untersuchungen zur Entropieproduktion in Brennstoffzellen vorhanden. Unter Anwendung der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse stellen Kjelstrup et al. ([57] [58] [56]) die grundlegenden Fluss/Kraft-Beziehungen (siehe Kapitel 3.2) für die PEMFC auf und geben integrale Entropieproduktionsraten an.

Daneben existieren exergetische Analysen, bei denen die Brennstoffzelle jedoch global bilanziert wird. Linnemann [65] untersucht in diesem Zusammenhang die Verringerung der reversiblen Zellspannung mit zunehmendem Brennstoffumsatz auf Grund des Nernstschen Effekts.

[1] Die Abkürzung der englischen Bezeichnung ***P**olymer **E**lektrolyte **M**embrane **F**uel **C**ell* hat sich auch im Deutschen durchgesetzt. Sie wird z.T. auch als Abkürzung für ***P**roton **E**xchange **M**embrane **F**uel **C**ell* aufgefasst.

Exergetische Wirkungsgrade und detaillierte Angaben über die Wärmeproduktion einer SOFC geben Ratkje et al. [95]. Rosen [98] vergleicht Energie- und Exergiebilanzen von Brennstoffzellen, ohne auf die inneren Zellprozesse einzugehen. Van den Oosterkamp et al. [110] stellen analoge Vergleiche für gesamte Brennstoffzellensysteme inklusive Brennstoffaufbereitung und Abwärmenutzung auf und stellen die Ergebnisse in Sankey- und Grassman-Diagrammen dar.

2 Die PEM-Brennstoffzelle

Die Energie eines Brennstoffes liegt in chemisch gebundener Form vor, die durch eine Verbrennungsreaktion freigesetzt wird. Die Verbrennungsreaktion ist dabei eine Redoxreaktion [94], die auch als Elektronentransfer vom Brennstoff zum Sauerstoff aufgefasst werden kann. Bei der spontanten Verbrennnung laufen die Oxidation des Brennstoffes und die Reduktion des (Luft-)Sauerstoffes am gleichen Ort ab, an dem auch das Verbrennungsprodukt entsteht, und die Reaktionsenthalpie wird in Form von Wärme freigesetzt.

Die Brennstoffzelle beruht dagegen auf dem Prinzip der „*kalten Verbrennung*“. Im Gegensatz zur spontanen Verbrennung wird hier die bei der Oxidation eines Brennstoffes freigesetzte Energie durch die räumliche Trennung von Oxidations- und Reduktionsreaktion zu einem großen Teil direkt in nutzbare elektrische Energie gewandelt. Im Allgemeinen kommen Wasserstoff/Sauerstoff - Brennstoffzellen, sogenannte Knallgaszellen, zur Anwendung, in denen die Gesamtreaktion

$$H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow H_2O \tag{2.1}$$

abläuft.

Derzeit werden sechs verschiedene, in Abbildung 2.1 dargestellte, Brennstoffzellentypen unterschieden, die nach dem verwendeten Elektrolyten benannt und zusätzlich über ihre Betriebstemperatur in Nieder- und Hochtemperaturbrennstoffzellen eingeteilt werden. Die Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) als Sonderform der PEMFC stellt in dieser Hinsicht eine Ausnahme dar. Der Elektrolyt dient jeweils als Separator zwischen Oxidations- und Reduktionsraum und als Ionenleiter der zugleich elektronisch isolierend[1] wirken muss.

Während die AFC und PAFC die erste Generation der Brennstoffzellen darstellen, liegen die heutigen Entwicklungsschwerpunkte bei der PEMFC und den Hochtemperaturbrennstoffzellen SOFC und MCFC. Die seit den 1960er Jahren in der Raumfahrt eingesetzte AFC-Technologie wurde dabei aufgrund ihrer CO_2-Unverträglichkeit und Korrosionsproblemen in den letzten Jahren durch die Entwicklungsfortschritte bei der PEMFC überholt, während die als erstes kommerzielles Produkt

[1] Elektronisch isolierend bedeutet, dass ein Material für Elektronen undurchlässig ist.

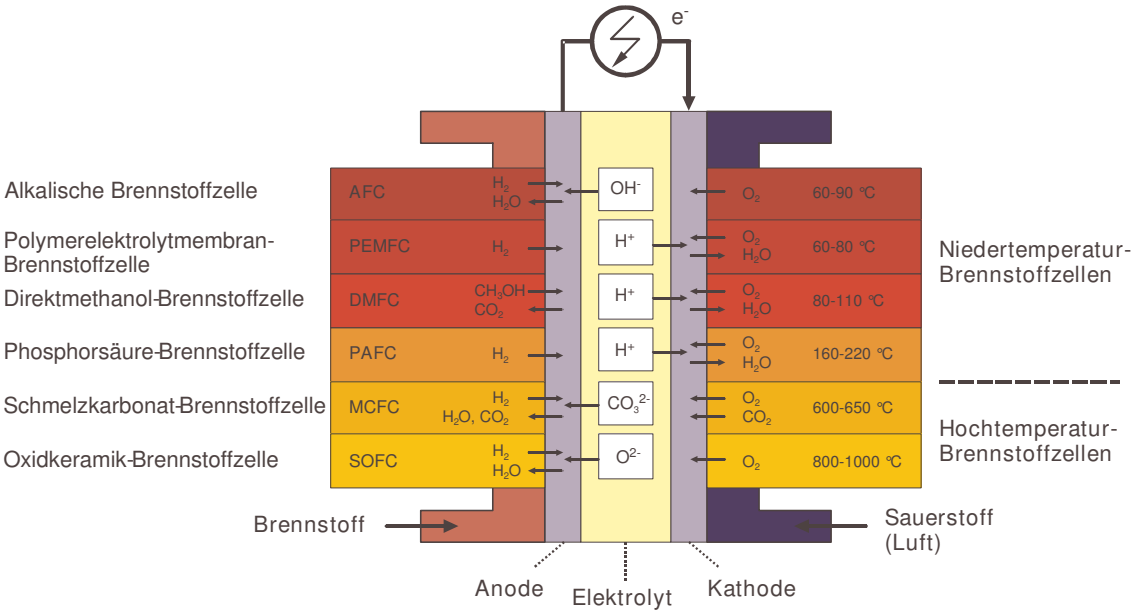

Abb. 2.1: Betriebstemperaturen und Ionentransportmechanismen der verschiedenen Brennstoffzellentypen.

im Kraftwerksbereich eingesetzte PAFC wohl durch die Erfolge in der SOFC- und MCFC-Technologie abgelöst wird.

Der in dieser Arbeit betrachteten PEMFC-Technologie werden auf einem breiten Anwendungsgebiet gute Marktchancen eingeräumt. Ihre niedrige Betriebstemperatur ermöglicht im Gegensatz zur MCFC und SOFC eine relativ kurze Inbetriebnahme und dynamische Lastwechsel. Sie zeichnet sich zudem durch eine hohe Leistungsdichte aus und wird in allen Brennstoffzellenkonzepten der Automobilindustrie eingesetzt. Ihre leichte Skalierbarkeit ermöglicht jedoch auch Anwendungen als Batterieersatz in mobilen Kleinverbrauchern sowie in Blockheizkraftwerken zur dezentralen Energieversorgung.

2.1 Aufbau der PEMFC

In Abbildung 2.2 ist der prinzipielle Aufbau und das Funktionsprinzip einer PEM-Einzelzelle dargestellt. Die Reaktionsgase werden über die Gasverteilerstruktur der Bipolarplatten zugeführt und strömen durch die Diffusionsschicht zu den Elektroden. Die dort eingebrachten Katalysatoren, in der Regel Platinpartikel, ermöglichen anodenseitig die Oxidation des Wasserstoffes, d.h. es läuft die Teilreaktion

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \tag{2.2}$$

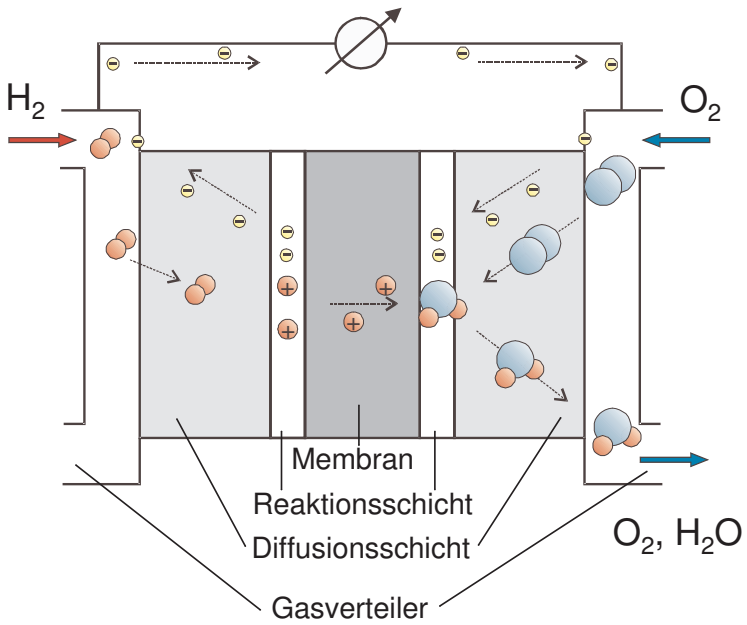

Abb. 2.2: Funktionsprinzip der PEMFC.

ab.

Während die H^+-Ionen durch die Polymerelektrolyt-Membran zur Kathodenelektrode gelangen, werden die Elektronen über einen äußeren Stromkreis zu diesem Reaktionsort geführt, da die Membran ein elektronischer Isolator ist. An der ebenfalls mit Platinpartikeln versehenen Kathode folgt dann die Sauerstoffreduktion nach

$$\frac{1}{2}\,O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O. \tag{2.3}$$

Das als Reaktionsprodukt entstehende Wasser muss durch die Diffusionsschicht und über die Gasverteilungsstruktur der Bipolarplatten abgeführt werden. Da eine Einzelzelle nur eine theoretisch maximale Zellspannung von 1,2 Volt liefert (siehe Kap. 2.2.1) werden mehrere Einzelzellen zu einem sogenannten Stack zusammengefügt, dessen Aufbau in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Die Einzelspannungen addieren sich durch diese Serienschaltung, während die Stromdichte konstant bleibt.

Die durch den äußeren Stromkreis fließenden Elektronen stellen einen Gleichstrom dar, der zur Leistungsabgabe genutzt wird. Der Stromkreis wird bei diesem Prinzip über die beiden äußeren Bipolarplatten geschlossen. Dies bedingt, das die Diffusionsschichten und die Bipolarplatten gute elektrische Leiter sein müssen. Während diese Anforderung bei den aus Metall oder Graphit gefertigten Bipolarplatten leicht zu erfüllen ist, müssen bei der Diffusionsschicht mehrere Faktoren gegeneinander ab-

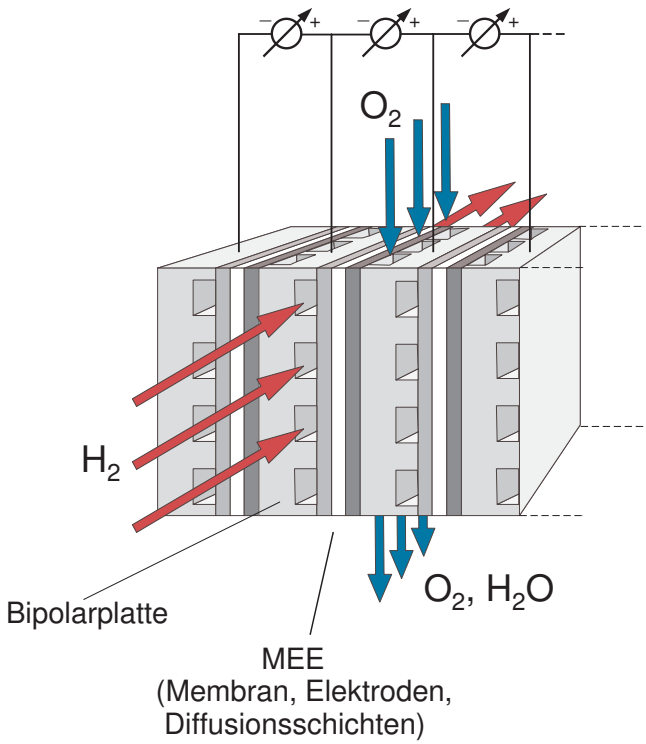

Abb. 2.3: Prinzipieller Aufbau eines PEMFC-Stacks.

gewogen werden. Die in der Regel aus einem Kohleflies oder einem Diffusionspapier bestehenden Schichten dürfen einerseits den Gastransport nicht zu stark behindern, was eine hinreichende Porösität verlangt. Insbesondere durch kathodenseitiges Auskondensieren des Reaktionswasser kann es bei realen Zellen leicht zu einer erheblichen Beeinträchtigung des Gastransportes kommen. Andererseits führt eine dichte Porenstruktur zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Verringerung von Kontaktwiderständen.

Als Elektrolyt wird standardmäßig die auch in dieser Arbeit untersuchte Nafion®-Membran des Herstellers DuPont verwendet. Nachfolgeprodukte wurden unter anderem von den Firmen Gore, Ballard und Fumatec entwickelt. Die Membranen bestehen aus 50 - 200 µm dicken perfluorierten und sulfonierten Polymeren. Die Sulfonsäuregruppen (SO_3^-) sind über Sauerstoffbrücken an die Fluorkohlenstoffkette gebunden und bilden im hydratisierten Zustand negativ geladenen Festionen. Solvatisierte H^+-Ionen, die zwischen den Festionen wandern ermöglichen den Ladungstransport durch die Membran. Die Nafion®-Membran muss dabei gut befeuchtet werden, um eine ausreichende Leitfähigkeit zu besitzen. Aus diesem Grund werden die Reaktionsgase meist befeuchtet zugeführt, insbesondere der Wasserstoff,

da die Anode aufgrund der elektroosmotischen Wassermitführung zur Austrocknung neigt. Membran, Elektroden und Diffusionsschichten werden herkömmlich in einem Heißpressverfahren zu sogenannten Membranelektrodeneinheiten (MEE) zusammengefügt.

Wird die Zelle mit Reformatgas betrieben, muss der CO-Gehalt auf unter 20 ppm gesenkt werden [62], damit der Platinkatalysator nicht „*vergiftet*“ wird. Katalysatoren die sich toleranter gegenüber CO verhalten sind derzeit ebenso Entwicklungsziele wie innovative Membranmaterialien, die eine höhere Betriebstemperatur oder gar einen wasserfreien Ladungstransport ermöglichen [116].

2.2 Thermodynamik der PEMFC

2.2.1 Die reversible Zellspannung (thermodynamisch)

Die in einer elektrochemischen Zelle ablaufende Zellreaktion kann in allgemeiner Form als

$$\nu_1 S_1 + ... + \nu_\mathrm{n} S_\mathrm{n} \leftrightharpoons \nu_\mathrm{m} S_\mathrm{m} + ... + \nu_\mathrm{p} S_\mathrm{p} \tag{2.4}$$

dargestellt werden. Dabei bezieht sich die Reaktionsgleichung (2.4) auf die Gesamtreaktion, d.h. die Elektrodenreaktionen werden nicht wie in Kapitel 2.3.1 einzeln betrachtet. Die maximale molare Nutzarbeit einer chemischen bzw. elektrochemischen Reaktion wird thermodynamisch durch die molare freie Reaktionsenthalpie $\Delta^\mathrm{r} g$ ausgedückt. Für diese gilt die van't Hoffsche Reaktionsisotherme [124]

$$\Delta^\mathrm{r} g = \Delta^\mathrm{r} g^0 + RT \ln \prod_i (a_\mathrm{i}^{\nu_\mathrm{i}}). \tag{2.5}$$

Dabei ist $\Delta^\mathrm{r} g^0$ die molare freie Standardreaktionsenthalpie beim Standarddruck $p_0 = 1$ bar. Die stöchiometrischen Koeffizienten ν_i werden für die Reaktionsprodukte positiv und für die Edukte negativ gezählt.

Die elektrische Energie, die eine elektrochemische Zelle pro Mol Formelumsatz liefert, ergibt sich aus dem Produkt der Zellspannung U und der transportierten elektrischen Ladung Q. Letztere ist das Produkt der Faraday-Konstante F und der Anzahl der pro Mol Formelumsatz überführten Elektronen n_el. Da im reversiblen Fall die abgegebene elektrische Arbeit gleich der negativen molaren freien Reaktionsenthalpie sein muss, gilt

$$\Delta^\mathrm{r} g = -n_\mathrm{el} F U^\mathrm{rev}. \tag{2.6}$$

Das Minuszeichen auf der rechten Seite von Gl.(2.6) bedingt, dass eine bei konstanter Temperatur und konstantem Druck selbstständig ablaufende Reaktion ($\Delta^\mathrm{r} g < 0$)

durch eine positive Zellspannung definiert wird. Mit Gl. (2.5) und Gl. (2.6) erhält man die in der Literatur übliche Darstellung für die reversible Zellspannung (früher elektromotorische Kraft EMK), die Nernst-Gleichung

$$U^{\mathrm{rev}} = U^{\mathrm{rev}\,0} - \frac{RT}{n_{\mathrm{el}}F} \ln \Pi_{\mathrm{i}}\, a_{\mathrm{i}}^{\nu_{\mathrm{i}}}. \tag{2.7}$$

Die reversible Standardzellspannung

$$U^{\mathrm{rev}\,0} = -\frac{\Delta^{\mathrm{r}} g^0}{n_{\mathrm{el}}F} = -\frac{\Delta^{\mathrm{r}} h^0 - T\Delta^{\mathrm{r}} s^0}{n_{\mathrm{el}}F} \tag{2.8}$$

ergibt sich, wenn alle Aktivitäten der Edukte und Produkte den Wert 1 haben, d.h. wenn sie als reine Stoffe bei Standardbedingungen vorliegen.

Die Reaktionsenthalpien und Reaktionsentropien setzen sich durch

$$\Delta^{\mathrm{r}} h^0 = \sum_{\mathrm{i}} (\nu_{\mathrm{i}}\, h_{\mathrm{i}}^0) \tag{2.9}$$

$$\Delta^{\mathrm{r}} s^0 = \sum_{\mathrm{i}} (\nu_{\mathrm{i}}\, s_{\mathrm{i}}^0) \tag{2.10}$$

aus den Bildungsenthalpien und Standard-Entropien zusammen. Mit den Werten nach Tabelle (2.1) und Gl. (2.8) erhält man für die H_2/O_2-Brennstoffzelle

$$U^{\mathrm{rev}\,0}(25°\mathrm{C}) = 1,229\ [\mathrm{V}], \tag{2.11}$$

wenn das Reaktionsprodukt Wasser flüssig ist, und

$$U^{\mathrm{rev}\,0}(25°\mathrm{C}) = 1,18\ [\mathrm{V}], \tag{2.12}$$

wenn es gasförmig vorliegt. Obwohl letzteres bei der gewählten Temperatur hypothetisch erscheint, wird der Wert häufig angegeben.

Stoff	H_2	O_2	H_2O (fl)	H_2O (g)
h_{i}^0 [kJ/mol]	0	0	-285,84	-241,83
s_{i}^0 [J/mol K]	130,68	205,15	69,93	188,84

Tabelle 2.1: Molare Bildungsenthalpien h_{i}^0 und molare Standard-Entropien s_{i}^0 im thermochemischen Standardzustand (T_0=298,15 K, p_0=100 kPa) nach [4]

Für die H_2/O_2-Brennstoffzelle mit der Gesamtreaktion nach Gl. (2.1) lautet Gl. (2.7)

$$U^{\mathrm{rev}} = U^{\mathrm{rev}\,0} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(p_{\mathrm{H_2O}}/p_0)}{(p_{\mathrm{H_2}}/p_0)(p_{\mathrm{O_2}}/p_0)^{1/2}}, \tag{2.13}$$

wenn die Aktivitäten durch Partialdrücke ersetzt werden, d.h. wenn ideales Gasverhalten angenommen wird und das Reaktionsprodukt Wasser gasförmig vorliegt. Ist das enstehende Wasser flüssig und geht man von $a_{\mathrm{H_2O}} = 1$ aus, ergibt sich

$$U^{\mathrm{rev}} = U^{\mathrm{rev}\,0} + \frac{RT}{2F} \ln \left[\left(\frac{p_{\mathrm{H_2}}}{p_0} \right) \left(\frac{p_{\mathrm{O_2}}}{p_0} \right)^{1/2} \right]. \tag{2.14}$$

Zu Beachten ist, dass die Standardzellspannung $U^{\mathrm{rev}\,0}$ in Gl. (2.7), Gl. (2.13) und Gl. (2.14) analog zu $\Delta^{\mathrm{r}} g^0$ in Gl. (2.5) temperaturabhängig ist:

$$\left(\frac{\partial U^{\mathrm{rev}\,0}}{\partial T} \right)_{\mathrm{p}} = -\frac{1}{n_{\mathrm{el}} F} \left(\frac{\partial \Delta^{\mathrm{r}} g^0}{\partial T} \right)_{\mathrm{p}} = \frac{\Delta^{\mathrm{r}} s^0}{n_{\mathrm{el}} F}. \tag{2.15}$$

Da sich die molaren Wärmekapazitäten im betrachteten Temperaturbereich einer PEMFC (60°C-100°C) nur minimal ändern, kann auch die molare Standardreaktionsentropie $\Delta^{\mathrm{r}} s^0$ als temperaturunabhängig angesehen werden [2]. Mit dieser Annahme berechnet sich die Standardzellspannung $\hat{U}^{\mathrm{rev}\,0}$ von einem Referenzwert bei $T_0 = 25°\mathrm{C}$ ausgehend näherungsweise zu

$$\hat{U}^{\mathrm{rev}\,0}(T) = U^{\mathrm{rev}\,0}(T_0) + \frac{\Delta^{\mathrm{r}} s^0}{n_{\mathrm{el}} F}(T - T_0). \tag{2.16}$$

In Abb. 2.4 ist die Temperaturabhängigkeit der reversiblen Zellspannung dargestellt. Abgebildet werden zum einen die mit Gl. (2.6) bzw. Gl. (2.8) berechneten Werte unter Annahme realen Verhaltens für Wasser. Die für Drücke von 1 bar, 5 bar und 10 bar abgebildteten Kurven haben einen Knick bei der jeweiligen Siedetemperatur, bei der sich die Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie unstetig verändern.

Ferner sind in Abb. 2.4 die temperaturabhängigen Werte von $U^{\mathrm{rev}\,0}$ eingezeichnet, die sich unter Annahme idealen Gasverhaltens (iG) für Wasser bei 1 bar ergeben. Diese Werte führen bei der Standardtemperatur zu der häufig angegebenen reversiblen Zellspannung von $U^{\mathrm{rev}\,0}(25°\mathrm{C}) = 1,18$ V.

Die unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von $\Delta^{\mathrm{r}} s^0$ mit Gl. (2.16) berechneten Werte für $\hat{U}^{\mathrm{rev}\,0}(T)$ zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den genauen Ergebnissen bei niedrigen Temperaturen. Wie Abb. 2.4 zeigt, weichen die Werte erst bei Temperaturen oberhalb von 300°C merklich ab. Dieser Temperaturbereich ist für die in dieser Arbeit betrachtete PEMFC irrelevant. In der Literatur

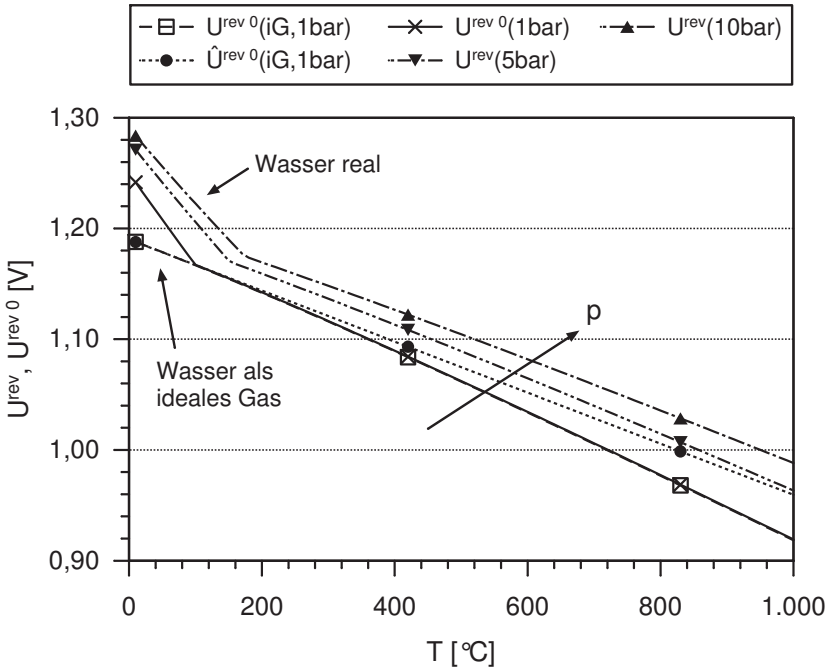

Abb. 2.4: Temperaturabhängigkeit von $U^{\mathrm{rev}0}$.

wird Gl. (2.16) jedoch auch für anderer Brennstoffzellentypen herangezogen, obwohl die Abweichungen für den Temperaturbereich der SOFC (ca. 900°C) und MCFC (ca. 600°C) bis zu 0,05 V betragen.

Generell nimmt die reversible Zellspannung mit zunehmender Temperatur ab, da die spontane Reaktion exotherm verläuft und bei höheren Temperaturen weniger begünstigt wird [3].

Leider fehlt es, wie auch Hamnett [44] feststellt, im Zusammenhang mit der reversiblen Zellspannung an einer einheitlichen Nomenklatur. In weiten Teilen der Literatur ist der Wert $U^{\mathrm{rev}\,0}$ schon auf die Standardtemperatur $T_0 = 25°\mathrm{C}$ bezogen, ohne dass dieses gekennzeichnet ist. Auch die Angabe über den gewählten Standarddruck (1 bar bzw. 1 atm) fehlt oft und es wird nicht zwischen U^{rev} und $U^{\mathrm{rev}\,0}$ unterschieden.

2.2.2 U/i-Kennlinie und Wirkungsgraddefinitionen

Bei der Leistungsabgabe im Betrieb kommt es zu Verlusten in der Brennstoffzelle. Dadurch liegt die reale Zellspannung U unter der reversiblen Zellspannung U^{rev} und die Spannungsdifferenzen werden im Allgemeinen als Überspannungen bezeichnet, wobei die Bezeichnung für den Ohmschen Anteil an den Verlusten nicht korrekt

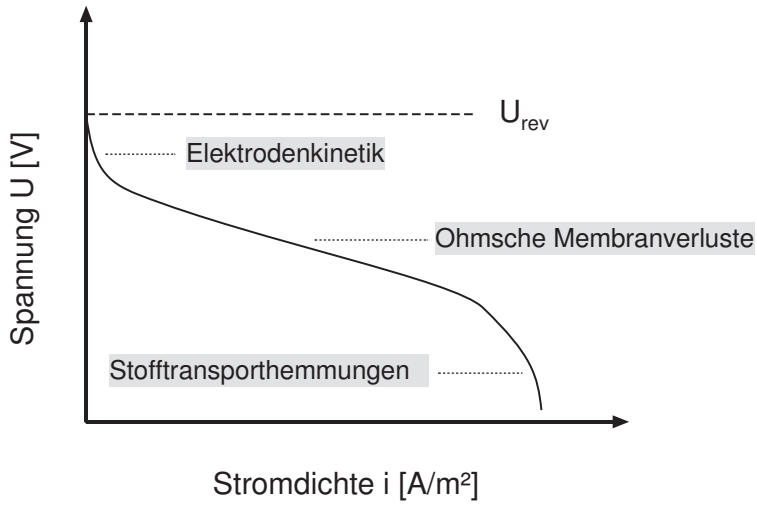

Abb. 2.5: Charakteristischer Verlauf einer U/i-Kennlinie.

ist [62].

Eine Stromdichte/Spannungs-Kennlinie ist aufgrund dieser Potenzialverluste charakteristisch für das Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle und hat den in Abb. 2.5 dargestellten typischen Verlauf.

Bei offenem Stromkreis, d.h. für $i = 0$ A/m^2, hat die Zellspannung idealerweise den Wert der reversiblen Zellspannung. Bei realen Zellen kommt es durch Mischpotenzialbildung aufgrund von Nebenreaktionen, wie z. B. der Oxidation von Verunreinigungen, schon zu Leerlaufspannungen, die etwas unterhalb des idealen Grenzwertes liegen [62]. Mit zunehmender Stromdichte fällt die Spannung ab, wobei herkömmlich drei Teilbereiche der Kurve unterschieden werden.

Der starke Potenzialabfall im Bereich kleiner Stromdichten wird hauptsächlich durch die limitierte Elektrodenkinetik bei der O_2-Reduktion verursacht (siehe Kap. 2.3.3). Diese Überspannungen stabilisieren sich jedoch für höhere Stromdichten, während die insbesondere in der Membran auftretenden Ohmschen Verluste proportional zu i ansteigen. Bei sehr hohen Stromdichten kann es zu einem erneuten starken Spannungsabfall kommen, der durch Massentransporthemmungen der Reaktionsgase hervorgerufen wird. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn die Porenstruktur der kathodenseitigen Diffusionsschicht durch die Bildung flüssigen Wassers verstopft wird [69] [120], was durch geeignete Maßnahmen unbedingt verhindert werden muss, da die Leistungsabgabe sonst rasch zum Erliegen kommt.

Ein einzelner Betriebspunkt einer Brennstoffzelle liegt auf der U/i-Kennlinie und ist somit durch Stromdichte und Zellspannung definiert, deren Produkt die abgege-

bene Leistungsdichte darstellt. Bei der Wirkungsgradangabe[2] kommt es in der Literatur zu unterschiedlichen Definitionen, deren Vielzahl zu einer gewissen Unübersichtlichkeit führt [62] [65]. Die wichtigsten zu unterscheidenen Begriffe werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Der thermodynamische Wirkungsgrad

$$\xi_{\mathrm{th}} = \frac{\Delta^{\mathrm{r}} g^0}{\Delta^{\mathrm{r}} h^0} \tag{2.17}$$

ist das Verhältnis zwischen der molaren freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta^{\mathrm{r}} g^0$ und der molaren Standardreaktionsenthalpie $\Delta^{\mathrm{r}} h^0$. Er kann auch als Anteil der maximal erreichbaren molaren Nutzarbeit an der Gesamtenergiefreisetzung einer Zellreaktion aufgesfasst werden. Bei einigen wenigen theoretischen Reaktionen mit $\Delta^{\mathrm{r}} s^0 > 0$ ist $\Delta^{\mathrm{r}} g^0 > \Delta^{\mathrm{r}} h^0$ und ξ_{th} wird größer als eins [62].

Der thermodynamische Wirkungsgrad ergibt sich auch mit der thermoneutralen Zellspannung

$$U_{\mathrm{th}} = -\frac{\Delta^{\mathrm{r}} h^0}{n_{\mathrm{el}} F} \tag{2.18}$$

und Gl. (2.8) zu

$$\xi_{\mathrm{th}} = \frac{U^{\mathrm{rev}\,0}}{U_{\mathrm{th}}}. \tag{2.19}$$

Dabei stellt U_{th} die in einen theoretischen Spannungswert umgerechnete molare Reaktionsenthalpie dar, die nicht erreicht werden kann und die für eine H_2/O_2-Zelle bei $U_{\mathrm{th}} = 1,48$ V liegt.

Der thermodynamische Wirkungsgrad einer Knallgaszelle mit der Gesamtreaktion nach Gl. (2.1) sinkt mit steigender Temperatur. Wie Abbildung 2.6 zeigt, liegt er für niedrige Temperaturen deutlich über dem Carnot-Wirkungsgrad, der allerdings ein umgekehrtes Temperaturverhalten zeigt. Bei Temperaturen über 900°C, und damit im Bereich der SOFC-Technologie, fällt ξ_{th} sogar unter den Carnot-Grenzwert.
Der Spannungswirkungsgrad

$$\xi_{\mathrm{U}} = \frac{U}{U^{\mathrm{rev}\,0}} = -\frac{n_{\mathrm{el}} F U}{\Delta^{\mathrm{r}} g^0} \tag{2.20}$$

ist als Verhältnis zwischen realer messbarer Zellspannung und der reversiblen Standardzellspannung definiert[3]. Er gibt somit die wirklich abgegebene elektrische Leistung bezogen auf den maximal erreicbaren Wert an und stellt damit zugleich einen

[2] Wirkungsgrade werden in dieser Arbeit mit ξ bezeichnet, um eine Verwechslung mit den Überspannungen η zu vermeiden

[3] In der Literatur wird U hier zum Teil auch auf die Leerlaufspannung bezogen, die nur im Idealfall $U^{\mathrm{rev}\,0}$ entspricht.

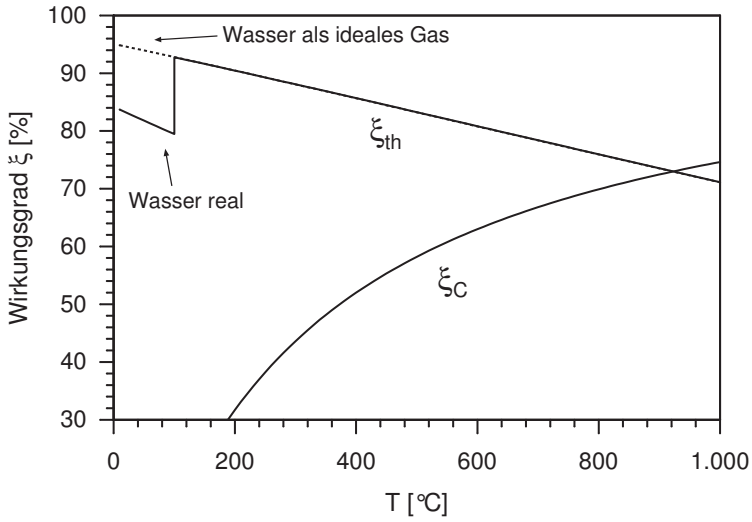

Abb. 2.6: Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Wirkungsgrades und des Carnot-Wirkungsgrades (bezogen auf $T_U = 25$ °C).

exergetischen Wirkungsgrad dar, der die Güte der Energiewandlung thermodynamisch exakt beschreibt.

Da bei Wirkunsgradangaben zu konventionellen Wärmekraftmaschinen jedoch in der Regel der Energieinhalt eines Brennstoffes als Bezugsgröße zu Grunde gelegt wird, verwendet man bei der Brennstoffzelle analog auch den praktischen Wirkungsgrad

$$\xi_{\text{prak}} = -\frac{n_{\text{el}} F U}{\Delta^{\text{r}} h^0} = \xi_{\text{U}} \cdot \xi_{\text{th}}. \tag{2.21}$$

Weitere Wirkungsgraddefinitionen beziehen sich auf den unteren oder oberen Heizwert eines Brennstoffes.

Der Stromwirkungsgrad[4] gibt das Verhältnis der real elektrochemisch umgesetzten Brennstoffmenge zur zugeführten an und kann bei der H_2-betriebenen Zelle mit

$$\xi_{\text{i}} = \frac{i}{n_{\text{el}} F \dot{n}_{\text{H}_2}} \tag{2.22}$$

auch über die Stromdichte ausgedrückt werden. Die Abweichungen zwischen realer und theoretischer Stromdichte können durch Nebenreakionen, H_2-Membrandurchtritt oder überstöchiometrische Wasserstoffzufuhr verursacht werden [62].

[4]Wird auch Farady-Wirkungsgrad genannt.

2.3 Elektrochemie der PEMFC

Die Brennstoffzelle ist ein elektrochemischer Energiewandler. Die entscheidenden Reaktionsvorgänge und die damit verbundenen Irreversibilitäten spielen sich an den Elektrodenoberflächen ab. Der Betrachtung von Elektrodenvorgängen wird in der einschlägigen Literatur der Elektrochemie ([43],[83],[101],[124]) ein hoher Stellenwert eingeräumt. Durch die komplexen Reaktionsmechanismen und die Aneinanderreihung verschiedener Teilreaktionen ist oftmals nur eine empirische Beschreibung möglich.

Insbesondere die bei der H_2/O_2-Brennstoffzelle vorhandenen Wasserstoff- und Sauerstoffelektroden zeigen relativ komplizierte Gesetzmäßigkeiten [113]. Da die Stromdichte/Überspannungs-Beziehungen bei der Modellierung der PEMFC eine wesentliche Rolle spielen, werden die für ihre Berechnung notwendigen elektrochemischen Grundlagen im Folgenden vorgestellt.

2.3.1 Die Galvanispannung im Gleichgewicht

Das als partielle molare Gibbs-Funktion definierte chemische Potenzial der i-ten Komponente einer Mischphase,

$$\mu_\mathrm{i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_\mathrm{i}}\right)_{T,p,n_\mathrm{j}} = \mu_\mathrm{i}^0 + RT \ln a_\mathrm{i}, \tag{2.23}$$

ist die Energie, die benötigt wird, um ein Mol der i-ten Komponente aus dem wechselwirkungfreien Unendlichen in das Innere der betrachteten Mischphase zu bringen. Gleichbedeutend ist dies mit der Zunahme der Fähigkeit des Systems, nutzbare Arbeit zu leisten, wenn man einer Mischphase eine differentielle Menge der i-ten Komponente zufügt und auf 1 mol umrechnet [43].

Zwei Phasen I und II stehen genau dann im chemischen Gleichgewicht, wenn für jede Komponente i $\mu_\mathrm{i}^\mathrm{I} = \mu_\mathrm{i}^\mathrm{II}$ gilt. Gilt diese Bedingung nicht, läuft eine Ausgleichsreaktion, zum Beispiel ein diffusiver Stofftransport oder eine chemische Reaktion, solange ab, bis sich das System im Gleichgewicht befindet.

Kommen in dem betrachteten System elektrisch geladene Teilchen vor, stellt sich ein sogenanntes elektrochemisches Gleichgewicht ein. Um 1 Mol einer z-fach geladenen Komponente aus dem wechselwirkungfreien Unendlichen in das Innere einer Phase mit dem Potenzial ϕ zu bringen, muss zusätzlich zum chemischen Potenzial noch die elektrische Arbeit $z_\mathrm{i} F \phi$ aufgebracht werden. Die Bedingung für das elek-

trochemische Gleichgewicht einer Komponente in zwei Phasen lautet dann

$$\mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{I}} + z_{\mathrm{i}} F \phi^{\mathrm{I}} = \mu_{\mathrm{i}}^{\mathrm{II}} + z_{\mathrm{i}} F \phi^{\mathrm{II}}, \tag{2.24}$$

oder auch

$$\tilde{\mu}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{I}} = \tilde{\mu}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{II}}, \tag{2.25}$$

mit dem als elektrochemisches Potenzial definierten

$$\tilde{\mu}_{\mathrm{i}} = \mu_{\mathrm{i}} + z_{\mathrm{i}} F \phi\,. \tag{2.26}$$

Die Unterteilung des elektrochemischen Potenzials in einen „chemischen“ und einen „elektrischen“ Anteil nach Gl. (2.26) ist dabei eine rein formale, da man die einzelnen Beiträge experimentell nicht ermitteln kann [36].

An Elektrodenprozessen sind immer auch elektrisch geladene Teilchen beteiligt. Für die zwischen den beiden Phasen Elektrolyt/Elektrode übergehenden Ladungsträger muss im elektrochemischen Gleichgewicht Gl.(2.24) erfüllt sein. Die Potenziale ϕ der Elektroden und des Elektrolyten werden Galvanipotenziale genannt. Man unterscheidet Metallionenelektroden, bei denen ein Metall in die Lösung seiner Ionen eintaucht, von Redoxelektroden, bei denen eine gelöste Substanz an einer nicht angreifbaren Elektrode oxidiert bzw. reduziert wird.

Auch bei einer weiteren Art, der in der PEM-Brennstoffzelle vorkommenden Gaselektrode, dient ein Edelmetall als Katalysator, ohne an der elektrochemischen Nettoreaktion teilzunehmen. Die potenzialbestimmende Bruttoreaktion z.B. der Wasserstoffelektrode (Anode) lautet

$$1/2\ \mathrm{H_2(ad)} \leftrightharpoons \mathrm{H^+(solv)} + \mathrm{e^-}. \tag{2.27}$$

Die übergangsfähigen Ladungsträger sind demnach die Elektronen. Die aus einem Katalysator wie Platin bestehende Elektrode übernimmt dabei die Rolle des Elektronendonators bzw. -akzeptors für die Elektrodenreaktion.

Beim Einbringen der Elektrode in den Elektrolyten ist das chemische Potenzial der Elektronen in den beiden Phasen Elektrode/Elektrolyt unterschiedlich, und es kommt zum Elektronenübergang. Die Ausgleichsreaktion nach Gl. (2.27) kann jedoch nicht vollständig ablaufen, da sich in deren Verlauf eine elektrische Potenzialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt einstellt. Es bildet sich eine sogenannte elektrolytische Doppelschicht, d.h. die äußere Elektrodenschicht lädt sich gegenüber dem Elektrolyten elektrisch auf. Nach Ausbildung der elektrolytischen Doppelschicht treten im dynamischen Gleichgewicht genauso viele Elektronen pro Zeiteinheit von

der Elektrode in den Elektrolyten über, wie in umgekehrter Richtung. Dieser Gleichgewichtszustand ist durch Reversibilität gekennzeichnet.

Wendet man die Bedingung für das elektrochemische Gleichgewicht (Gl. (2.24)) auf die Elektronen in den beiden Phasen Elektrode (I) und Elektrolyt (II) an, so ergibt sich für die als Galvanispannung bezeichnete Potenzialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt

$$\Delta\phi^{\mathrm{rev}} = \phi^{\mathrm{I}} - \phi^{\mathrm{II}} = \frac{\mu^{\mathrm{II}}_{\mathrm{e}^-} - \mu^{\mathrm{I}}_{\mathrm{e}^-}}{z_{\mathrm{e}^-} F}. \tag{2.28}$$

Die Ladungzahl der Elektronen beträgt dabei $z_{\mathrm{e}^-} = -1$. Führt man zusätzlich die chemischen Potenziale der Elektronen mit

$$\mu_{\mathrm{i}} = \mu^0_{\mathrm{i}} + RT \ln a_{\mathrm{i}} \tag{2.29}$$

auf die Aktivitäten a_{i} und die chemischen Potenziale der reinen Phasen μ^0_{i} zurück, erhält man

$$\Delta\phi^{\mathrm{rev}} = \frac{\mu^{0\mathrm{I}}_{\mathrm{e}^-} - \mu^{0\mathrm{II}}_{\mathrm{e}^-}}{F} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a^{\mathrm{II}}_{\mathrm{e}^-}}{a^{\mathrm{I}}_{\mathrm{e}^-}}. \tag{2.30}$$

Die Aktivität der Elektronen in der metallischen Phase I der Elektrode kann dabei zu $a^{\mathrm{I}}_{\mathrm{e}^-} = 1$ gesetzt werden [124], da die Elektronenwolke als reine Phase angesehen wird. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes [105] ergibt sich die Gleichgewichtskonstante für die Reaktion in Gl. (2.27) zu

$$K(\mathrm{H_2}|\mathrm{H^+}) = \frac{a^{\mathrm{II}}_{\mathrm{e}^-} \cdot a_{\mathrm{H^+}}}{a^{1/2}_{\mathrm{H_2}}}. \tag{2.31}$$

Löst man Gl.(2.31) nach $a^{\mathrm{II}}_{\mathrm{e}^-}$ auf, und setzt in Gl.(2.30) ein, folgt für die Gleichgewichtspannung der Wasserstoffanode

$$\Delta\phi^{\mathrm{rev,A}} = \frac{\mu^{0\mathrm{I}}_{\mathrm{e}^-} - \mu^{0\mathrm{II}}_{\mathrm{e}^-}}{F} - \frac{RT}{F} \ln \frac{K(\mathrm{H_2}|\mathrm{H^+}) \cdot a^{1/2}_{\mathrm{H_2}}}{a_{\mathrm{H^+}}}. \tag{2.32}$$

Der Ausdruck $\frac{\mu^{0\mathrm{I}}_{\mathrm{e}^-} - \mu^{0\mathrm{II}}_{\mathrm{e}^-}}{F} - \frac{RT}{F} \ln K(\mathrm{H_2}|\mathrm{H^+})$ kann zur Standard-Galvanispannung $\Delta\phi^{0\mathrm{A}}$ zusammengefasst werden. Dies ist die Galvanispannung, die sich bei einer Ionenaktivität $a_{\mathrm{H^+}} = 1$ und reinem Wasserstoff ($a_{\mathrm{H_2}} = 1$) einstellt. Ersetzt man dann noch die Aktivität des Wasserstoffes durch den Partialdruck ergibt sich Gl.(2.33), die übliche Form der Nernst-Gleichung für die Wasserstoffelektrode [43],[124].

$$\Delta\phi^{\mathrm{rev,A}} = \Delta\phi^{0\mathrm{A}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\mathrm{H^+}} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{p_{\mathrm{H_2}}}{p_0}\right)^{1/2} \tag{2.33}$$

Ein analoges Vorgehen (siehe Anhang A) führt bei der Sauerstoffkathode mit der Elektrodenreaktion

$$1/4\ \mathrm{O_2(ad)} + \mathrm{H^+(solv)} + \mathrm{e^-} \leftrightharpoons 1/2\ \mathrm{H_2O} \tag{2.34}$$

zur Gleichgewichts-Galvanispannung

$$\Delta\phi^{\mathrm{rev,K}} = \Delta\phi^{0\mathrm{K}} + \frac{RT}{F}\ln a_{\mathrm{H^+}} + \frac{RT}{F}\ln\left(\frac{(p_{\mathrm{O_2}}/p_0)^{1/2}}{p_{\mathrm{H_2O}}/p_0}\right)^{1/2}, \tag{2.35}$$

wenn das Reaktionsprodukt Wasser gasförmig entsteht.

2.3.2 Standard-Elektrodenpotenzial und reversible Zellspannung (Elektrodenbetrachtung)

Die Galvanispannung einer Elektrode kann prinzipiell nicht gemessen werden. Um sie experimentell zu ermitteln müsste ein elektrisch leitendes Messsystem die Elektrode und den Elektrolyten verbinden, ohne dass es zum Stromfluss kommt. Dadurch entstünde aber eine weitere Phasengrenze Metall/Elektrolyt an der sich eine zweite Galvanispannung ausbilden würde, die mit in die Messung einginge.

Messbar ist daher nur die Differenz zweier Galvanispannungen, die reversible Zellspannung. Mit den Galvanispannungen der Anode (Gl.(2.33)) und Kathode (Gl.(2.35)) ergibt sich für die H_2/O_2-Brennstoffzelle mit gasförmigem Reaktionsprodukt

$$U^{\mathrm{rev}} = \Delta\phi^{\mathrm{rev,K}} - \Delta\phi^{\mathrm{rev,A}} = U^{\mathrm{rev}\,0} - \frac{RT}{2F}\ln\frac{(p_{\mathrm{H_2O}}/p_0)}{(p_{\mathrm{H_2}}/p_0)(p_{\mathrm{O_2}}/p_0)^{1/2}}, \tag{2.36}$$

wenn man $U^{\mathrm{rev}\,0} = \Delta\phi^{0\mathrm{K}} - \Delta\phi^{0\mathrm{A}}$ setzt. Dies ist das gleiche Ergebnis wie die Nernstgleichung (2.13), die durch eine thermodynamische Betrachtung der Gesamtzellreaktion gefunden wurde. Vorausgesetzt wurde bei der Herleitung von Gl.(2.36), dass die Aktivität $a_{\mathrm{H^+}}$ der Wasserstoffprotonen im Elektrolyten an beiden Elektroden gleich ist, da sich dieser Anteil in den Gl. (2.33) und Gl. (2.35) sonst nicht aufhebt. Hierauf wird in der Literatur zumeist nicht hingewiesen und bei Betrachtung der Gesamt-Zellreaktion $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ wird diese Vereinfachung auch nicht ersichtlich. Gleichbedeutend ist diese Vereinfachung in der Nernstgleichung [83] mit einem konstanten Elektrolytpotenzial [43].

Um nun die Galvanispannungen verschiedener Elektroden vergleichen zu können, wird als Bezugselektrode die Normal-Wasserstoffelektrode (NHE) verwendet. Sie besteht aus einem Platinblech, das, von Wasserstoff mit $p_{\mathrm{H_2}} = p_0 = 1\,\mathrm{bar}$ umspült, in einen Elektrolyten mit der Ionenaktivität $a_{\mathrm{H^+}} = 1$ eingetaucht wird. Das Galvanipotenzial dieser Bezugselektrode wird für alle Temperaturen willkürlich gleich null gesetzt [124]. Daraus folgt für die H_2/O_2-Brennstoffzelle

$$\Delta\phi^{0\mathrm{A}}(T) = 0 \tag{2.37}$$

$$\Delta\phi^{0\mathrm{K}}(T) = U^{\mathrm{rev}\,0}(T) \tag{2.38}$$

mit $U^{\mathrm{rev}\,0}(T)$ nach Gl. (2.16). Die reversible Zellspannung einer Zelle, die aus der zu untersuchenden Elektrode und der Standard-Wasserstoffelektrode besteht, ist das Elektrodenpotenzial E_{h} dieser Elektrode. Das Standard-Elektrodenpotenzial E_{h}^0 erhält man, wenn auch die zu untersuchende Elektrode im Standardzustand vorliegt, d.h. wenn die Aktivitäten der Reaktionsteilnehmer an der zu untersuchenden Elektrode gleich 1 sind.

Der Wert für eine $(\mathrm{Pt}|\mathrm{O_2}, \mathrm{H^+})$-Elektrode nimmt den Wert $E_{\mathrm{h}}^0 = 1,229$ V an. Dies entspricht der reversiblen Standardzellspannung $U^{\mathrm{rev}\,0}(25°\mathrm{C})$ aus Abschnitt 2.2.1. Diese sind identisch, da die H_2/O_2-Brennstoffzelle unter Standardbedingungen ($a_{\mathrm{i}} = 1, \mathrm{bzw.} p_{\mathrm{i}} = p_0$) aus einer Standard-Wasserstoffelektrode ($E_{\mathrm{h}}^0 = 0$) und einer Standard-Sauerstoffelektrode ($E_{\mathrm{h}}^0 = 1,229$) aufgebaut ist.

2.3.3 Elektrodenkinetik

Die Überspannung

An einer Elektrode kommt es fortwährend zu Oxidations- und Reduktionsreaktionen gemäß der Reaktionsgleichung $S_{\mathrm{ox}} + n\,\mathrm{e}^- \rightleftarrows S_{\mathrm{red}}$. Die Elektronenaufnahme von einer Elektrode, d.h. die Reduktionsreaktion, wird auch als *kathodisch*, die Elektronenabgabe, d.h die Oxidationreaktion wird auch als *anodisch* bezeichnet. Sind die Reaktionsraten und somit die Teilstromdichten der anodischen und kathodischen Durchtrittsreaktion gleich groß, ist die Elektrode insgesamt stromlos und zwischen Elektrode und Elektrolyt stellt sich die reversible Galvanispannung $\Delta\phi^{\mathrm{rev}}$ ein. Der Betrag der sich in diesem Fall aufhebenden Teilstromdichten wird als Austauschstromdichte i_0 bezeichnet.

Bei stromdurchflossenen Elektroden zeigt sich, dass die Potenzialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt, die Galvanispannung, vom Gleichgewichtswert ab-

weicht. Diese stromdichteabhängige Abweichung

$$\eta = \Delta\phi - \Delta\phi^{\mathrm{rev}} \tag{2.39}$$

wird als *Überspannung* bezeichnet. Sie wird durch Hemmungen im Ablauf der Elektrodenreaktion hervorgerufen, die sich im allgemeinen Fall aus einer Folge von Teilreaktionen zusammensetzt. Mindestens eine Teilreaktion besteht dabei immer aus einem Ladungsdurchtritt durch die elektrolytische Doppelschicht. Diese wird nach dem Helmholtz-Modell durch solvatisierte Ionen gebildet, die sich auf der Elektrodenoberfläche anlagern [113]. Mit dem Ladungsdurchtritt ist die Durchtrittsüberspannung η_D verbunden. Daneben führen Konzentrations- und Reaktionseffekte zu weiteren Hemmungen ($\eta_{\mathrm{K}}, \eta_{\mathrm{R}}$), so dass die Überspannung η in der elektrochemischen Literatur oftmals aus drei Einzelbeiträgen zusammengesetzt wird,

$$\eta = \eta_{\mathrm{D}} + \eta_{\mathrm{K}} + \eta_{\mathrm{R}}. \tag{2.40}$$

Im Folgenden werden die Beiträge der Überspannungen dargestellt und es wird gezeigt, dass die in der Brennstoffzelle auftretenden Irreversibilitäten mit der Unterteilung nach Gl. (2.40) unzureichend beschrieben werden.

Durchtrittsüberspannung

Kinetische Hemmungen des Durchtrittvorgangs führen zur Durchtrittsüberspannung η_{D}, die bei jeder stromdurchflossenen Elektrode auftritt. Der eigentliche Elektronendurchtritt ist ein Tunnelphänomen und kann formal nur mit quantenmechanischen Modellen beschrieben werden [13] [45]. Die *Theorie des aktivierten Komplexes* ([3] [43]) führt jedoch zu einer Strom-Spannungs-Beziehung, die auch quantenmechanisch überprüft werden kann [113].

Demnach gilt für die potentialabhängige kathodische Durchtrittsstromdichte i_{D}^{-} einer Elektrode

$$i_{\mathrm{D}}^{-}(\Delta\phi) = n_{\mathrm{el}} F c_{\mathrm{ox}}\, k^{-} \exp\left(\frac{-\Delta g_{-}^{\neq}(\Delta\phi)}{RT}\right). \tag{2.41}$$

Die Reaktionsrate in Form der Durchtrittsstromdichte ist demnach von der Reaktions-Geschwindigkeitskonstanten k^{-} und der Konzentration der oxidierten Spezies c_{ox} abhängig. Der Exponentialfaktor, der die von der Galvanispannung abhängige molare Aktivierungsenthalpie $\Delta g_{-}^{\neq}(\Delta\phi)$ für den Elektronenübergang von der Elektrode in den Elektrolyten enthält, beschreibt die Aktivierung des Prozesses mit einem Ar rheniusansatz.

Für die freie molare Aktivierungsenthalpie gilt nach [124]

$$\Delta g_{-}^{\neq}(\Delta\phi) = \Delta g_{-}^{\neq}(0) + n_{\mathrm{el}}\,\alpha F \Delta\phi, \tag{2.42}$$

wobei α der sogenannte kathodische Durchtrittsfaktor, mit $0 < \alpha < 1$ ist. Er gibt die Lage des *aktivierten Komplexes* innerhalb der elektrischen Doppelschicht an und beschreibt damit, welcher Anteil der Galvanispannung sich auf die Aktivierungsenthalpie des <u>kathodischen</u> Prozesses auswirkt [124]. Experimentell findet man meist $\alpha = 0,5$ [48].

Eine Erhöhung der Galvanispannung $\Delta\phi = \phi^{\mathrm{Elektrode}} - \phi^{\mathrm{Elektrolyt}}$ führt nach Gl. (2.42) zu einer Erhöhung der Aktivierungsenthalpie und mit Gl. (2.41) zu einer Verringerung der kathodischen Teilstromdichte. Einsetzen von Gl.(2.42) in Gl.(2.41) und Erweitern der rechten Seite führt zu

$$\begin{aligned} i_{\mathrm{D}}^{-}(\Delta\phi) = {} & n_{\mathrm{el}} F c_{\mathrm{ox}}\, k^{-} \exp\left(\frac{-\Delta g_{-}^{\neq}(0)}{RT}\right) \exp\left(\frac{-n_{\mathrm{el}}\alpha F}{RT}\Delta\phi\right) \\ & \cdot \underbrace{\exp\left(\frac{-n_{\mathrm{el}}\alpha F}{RT}\Delta\phi^{\mathrm{rev}}\right) \exp\left(\frac{n_{\mathrm{el}}\alpha F}{RT}\Delta\phi^{\mathrm{rev}}\right)}_{=1}. \end{aligned} \tag{2.43}$$

Mit Gl.(2.39) kann die kathodische Teilstromdichte daher auch durch die Überspannung ausgedrückt werden:

$$i_{\mathrm{D}}^{-}(\Delta\phi) = \underbrace{n_{\mathrm{el}} F c_{\mathrm{ox}}\, k^{-} \exp\left(\frac{-\Delta g_{-}^{\neq}(0)}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\alpha\, n_{\mathrm{el}} F}{RT}\Delta\phi^{\mathrm{rev}}\right)}_{i_0} \exp\left(\frac{-\alpha\, n_{\mathrm{el}} F}{RT}\eta_{\mathrm{D}}\right). \tag{2.44}$$

Mit $\eta = \eta_{\mathrm{D}}$ wird verdeutlicht, dass hier nur die Durchtrittsüberspannung berücksichtigt wird. Da im stromlosen und damit reversiblen Fall keine Überspannung besteht ($\eta_{\mathrm{D}} = 0$) und sich für diesen Fall sowohl für die Reduktions- als auch die Oxidationsreaktion die Austauschstromdichte einstellt, kann der in Gl. (2.44) gekennzeichnete Ausdruck zu i_0 zusammengefasst werden.

Für die anodische Teilstromdichte ergeben sich die zu den Gl. (2.41) - Gl. (2.42) analogen Beziehungen

$$i_{\mathrm{D}}^{+}(\Delta\phi) = n_{\mathrm{el}} F c_{\mathrm{red}}\, k^{+} \exp\left(\frac{-\Delta g_{+}^{\neq}(\Delta\phi)}{RT}\right) \tag{2.45}$$

$$\Delta g_{+}^{\neq}(\Delta\phi) = \Delta g_{+}^{\neq}(0) - (1-\alpha)\, n_{\mathrm{el}}\, F \Delta\phi \tag{2.46}$$

und damit für die anodische Durchtrittsstromdichte

$$i_{\mathrm{D}}^{+}(\Delta\phi) = \underbrace{n_{\mathrm{el}} F c_{\mathrm{red}}\, k^{+} \exp\left(\frac{-\Delta g_{+}^{\neq}(0)}{RT}\right) \exp\left(\frac{(1-\alpha) n_{\mathrm{el}} F}{RT} \Delta\phi^{\mathrm{rev}}\right)}_{i_0} \exp\left(\frac{(1-\alpha) n_{\mathrm{el}} F}{RT} \eta_{\mathrm{D}}\right). \tag{2.47}$$

Im Gegensatz zu den oben aufgeführten Gleichungen wird der Durchtrittsfaktor α in der deutschen Literatur ([43] [101] [124]) teilweise auf den anodischen Teilstrom bezogen, wodurch es leicht zu Verwechslungen kommen kann.

Die Gesamtstromdichte setzt sich aus anodischer und kathodischer Teilstromdichte zusammen,

$$i = i_{\mathrm{D}}^{+} - i_{\mathrm{D}}^{-}, \tag{2.48}$$

wobei ein positiver Wert eine anodische Stromdichte definiert. Mit Gl. (2.44) und Gl. (2.47) ergibt sich für das Stromdichte/Überspannungs-Verhältnis einer Elektrode die sogenannte Butler-Volmer-Gleichung ([3])

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha) n_{\mathrm{el}} \eta_{\mathrm{D}} F}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha\, n_{\mathrm{el}} \eta_{\mathrm{D}} F}{RT}\right)\right]. \tag{2.49}$$

Wird das Reaktionsgleichgewicht zu großen anodischen bzw. kathodischen Strömen hin verschoben ($|\eta_{\mathrm{D}}| \gg RT/(n_{\mathrm{el}} F)$) kann der jeweilige Term der Gegenreaktion in Gl.(2.49) vernachlässigt werden. Durch Logarithmieren erhält man für große anodische Ströme ($\eta_{\mathrm{D}} > 0$)

$$\ln i = \ln i_0 + \frac{(1-\alpha) n_{\mathrm{el}} F}{RT} \eta_{\mathrm{D}} \tag{2.50}$$

und für große kathodische Ströme ($\eta_{\mathrm{D}} < 0$, $i < 0$)

$$\ln |i| = -\ln i_0 + \frac{\alpha n_{\mathrm{el}} F}{RT} \eta_{\mathrm{D}}. \tag{2.51}$$

Trägt man, wie in Abb.(2.7), die logarithmische Stromdichte über der Durchtrittsüberspannung auf, so erhält man für große Beträge von η_{D} die modifizierten Tafel-Geraden, die mit den Gl.(2.50) und Gl.(2.51) beschrieben werden. Dieser lineare Zusammenhang wurde ursprünglich in der Form $\eta_{\mathrm{D}} = a + b \cdot \lg |i|$ mit der Tafel-Steigung b von Tafel 1905 empirisch gefunden [108].

Die Steigungen der Geraden in Abb.(2.7) sind $b^* = \frac{(1-\alpha) n_{\mathrm{el}} F}{RT}$ für den anodischen und $b^* = \frac{\alpha n_{\mathrm{el}} F}{RT}$ für den kathodischen Ast, so dass mit Hilfe von experimentellen Werten der Durchtrittsfaktor α bestimmt werden kann. Der durch Extrapolation gefundene Schnittpunkt der Tafel-Geraden mit der $(\ln i)$-Achse gibt die experimentell bestimmbare Austauschstromdichte i_0 an.

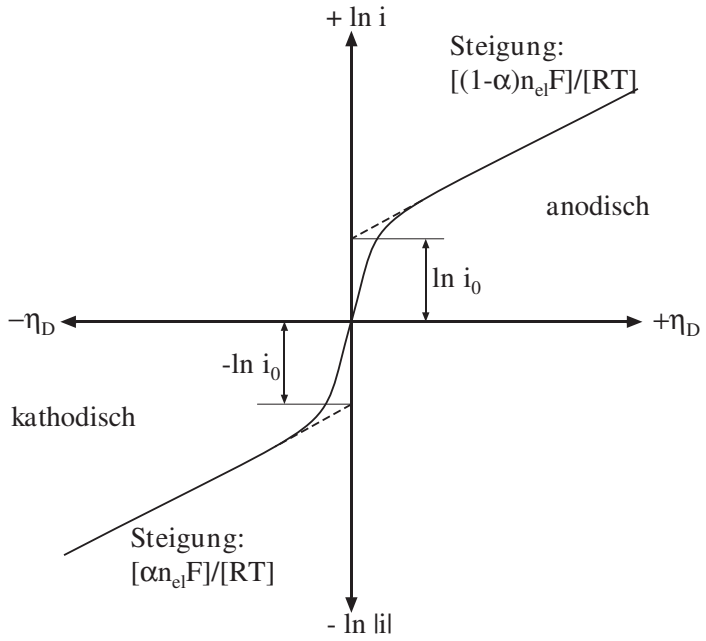

Abb. 2.7: Tafel-Diagramm mit Austauschstromdichte i_0 und modifizierten Tafel-Geraden.

Konzentrationseffekte

Bei einer stromdurchflossenen Elektrode, d.h. bei einer PEMFC im Betrieb, weichen die Konzentrationen der Reaktanden unmittelbar an der Elektrodenoberfläche von ihrem Wert in der Kernphase ab. Diese Konzentrationsunterschiede wirken sich in zweifacher Hinsicht auf die Galvanispannungen aus.

Eine Konzentrationsabnahme zum Beispiel bewirkt zum einen nach Gl. (2.33) und Gl.(2.35) eine Verringerung der reversiblen Galvanispannung durch den Nernst-Effekt, d.h. die mit der Nernstgleichung berechnete reversible Zellspannung hängt davon ab, ob man die Konzentration am Ein- und Ausgang der Zelle oder direkt an den Elektrodenoberflächen einsetzt. Der Unterschied zwischen beiden Werten wird durch Irreversibilitäten auf dem Diffusionsweg der Reaktionsgase verursacht und die Verluste müssen daher, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, auch dem Diffusionsweg zugerechnet werden. Insbesondere ist die durch den Nernsteffekt bedingte Verminderung der Galvanispannung an sich nicht irreversibel, denn Gl. (2.33) und Gl.(2.35) beschreiben immer noch reversible Systeme.

Dies ist auch im Hinblick auf die Energiebilanz der Reaktionsschicht (s. Kap. 4.3) wichtig, da nur irreversible Anteile der Überspannung, d.h. die durch kinetische Hemmungen verursachte Durchtrittsüberspannung, zur Wärmeproduktion beitra-

gen. Dies wird in vielen Modellen nicht beachtet (z.B. [107][125]).

Der zweite Effekt besteht in der Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte i_0. Bezieht man die Austauschstromdichte auf einen Referenzwert bei bekannter Reaktandenkonzentration $c_\mathrm{i}^\mathrm{ref}$ kann die Konzentrationsabhängigkeit von i_0 durch

$$i_0 = i_0^\mathrm{ref} \cdot \left(\frac{c_\mathrm{i}}{c_\mathrm{i}^\mathrm{ref}} \right)^{\gamma_\mathrm{i}} \tag{2.52}$$

ausgedrückt werden. Dabei gibt der Exponent γ_i die konzentrationsabhängige Reaktionsordnung an [32]. Für die Abhängigkeit der anodischen und kathodischen Austauschstromdichte von der H_2- bzw. O_2-Konzentration finden sich in der Literatur verschiedene Angaben. Während z.B. Bevers [10], Wöhr [125], [126] und Meier [75], [76] sowohl anoden- als auch kathodenseitig eine einfach proportionale Konzentrationsabhängigkeit mit $\gamma_{\mathrm{H_2}} = \gamma_{\mathrm{O_2}} = 1$ annehmen, verwendet Mosig [79] für die Anode $\gamma_{\mathrm{H_2}} = 1/4$ und für die Kathode $\gamma_{\mathrm{O_2}} = 1/2$. Gasteiger et al. [32] weisen darauf hin, dass der Exponent für eine bei konstanter Galvanispannung ermittelte Austauschstromdichte von dem Wert abweicht, der für eine Austauschstromdichte bei konstanter Überspannung gilt und geben für letzteren Fall kathodenseitig $\gamma_{\mathrm{O_2}} = 0,75$ an.

Da sich die Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte auf die Durchtrittsüberspannung auswirkt, ist die in der Literatur übliche Unterteilung nach Gl. (2.40) ungeeignet um die lokalen Irreversibilitäten der Brennstoffzelle aufzuzeigen. Auf diesen Aspekt weist auch Berger [8] hin.

Reaktionsüberspannung

Ist der eigentlichen Durchtrittsreaktion eine chemische Reaktion vor- oder nachgelagert, bewirkt eine Hemmung dieser an sich potentialunabhängigen Reaktion eine Reaktionsüberspannung. Bei Gaselektroden z.B. ist dem Elektronendurchtritt immer ein Adsorptionsvorgang vor- oder nachgelagert. Je nachdem ob der Adsorptionsvorgang oder der Ladungsdurchtritt geschwindigkeitsbestimmend ist, kann eine der damit verbundenen Überspannungen dominieren, im Allgemeinen gibt es zwischen den verschiedenen Elektrodenvorgängen jedoch Wechselwirkungen und die Beziehung zwischen Stromdichte und Überspannung kann, ausgehend von Gl. (2.49), nur durch eine detallierte Analyse aufgestellt werden.

Im Folgenden werden die Stromdichte-Überspannungs-Beziehungen für die anodische Wasserstoffoxidation und kathodische Sauerstoffreduktion bei der PEMFC aufgestellt.

2.3.4 Die anodische H_2-Oxidation

Die Wasserstofferzeugung an Platinelektroden ist die am intensivsten untersuchte Elektrodenreaktion. Für die Umkehrreaktion, die Wasserstoffoxidation, ist wesentlich weniger Literatur erhältlich [112]. Als Reaktionswege für die Gesamtreaktion $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ kommen der Tafel-Volmer-Mechanismus (Gl. (2.53) und Gl. (2.54)) und der Heyrowski-Volmer-Mechanismus (Gl. (2.55 und Gl. (2.56)) in Betracht. Bockris et. al [12] zeigten, dass ein weiterer, von Horiuti et al. [49] vorgeschlagener, Reaktionsweg über die Zwischenreaktion $H_2 \rightarrow H_2^+ + e^-$ thermodynamisch unplausibel ist.

Tafel-Volmer-Mechanismus:

$$H_2 \rightarrow 2\,H_{ad} \qquad \text{(Tafel-Reaktion [108])} \tag{2.53}$$

$$H_{ad} \rightarrow H^+ + e^- \qquad \text{(Volmer-Reaktion [25])} \tag{2.54}$$

Heyrowsky-Volmer-Mechanismus:

$$H_2 \rightarrow H_{ad} + H^+ + e^- \qquad \text{(Heyrowsky-Reaktion [46])} \tag{2.55}$$

$$H_{ad} \rightarrow H^+ + e^- \qquad \text{(Volmer-Reaktion)} \tag{2.56}$$

Welcher der beiden beschriebenen Reaktionswege zum Tragen kommt hängt vom Elektrodenmaterial und der damit verbundenen Adsorptionenthalpie des Wasserstoffes ab [70]. An Platinelektroden mit saurem Elektrolyten und daher auch in der PEMFC wird der Wasserstoff durch den Tafel-Volmer-Mechanismus oxidiert [43] [83]. Untersuchungen von Vermeijlen et al. [111] [112] zeigen explizit, dass der Heyrowsky-Volmer-Mechanismus bei der PEMFC mit Platinkatalysatoren zu vernachlässigen ist.

Unterschiedliche Angaben gibt es in der Literatur darüber, welcher der beiden Reaktionsschritte nach Gl. (2.53) und Gl. (2.54) geschwindigkeitsbestimmend ist. Einige wenige Autoren nehmen an, der gehemmten Durchtrittsreaktion geht ein schneller Tafel-Schritt voraus ([21] [62]).

Die große Mehrheit der Autoren geht dagegen von einem langsamen Adsorptionsschritt und einer, darauf folgenden, schnellen Durchtrittsreaktion aus (z.B. [76] [83] [99] [106] [115]). Unter dieser Annahme, die auch dieser Arbeit zugrunde liegt, ist der Tafelschritt gehemmt und damit geschwindigkeitsbestimmend.

Bei der Tafelreaktion ist die H_2-Adsorptionsrate abhängig von der Anzahl der auf der Elektrodenoberfläche zu Verfügung stehenden freien Adsorptionsplätze. Da es sich hier um eine dissoziative Adsorption handelt, bei der beide H-Atome einen freien Adsorptionsplatz finden müssen, ist diese Abhängigkeit proportional zum Quadrat der freien Adsorptionsplätze [3]. Entsprechend ist die H_2-Desorptionsrate proportional zum Quadrat der Anzahl besetzter Adsorptionsplätze.

Führt man mit θ den Bedeckungsgrad ein, der das Verhältnis von besetzten Adsorptionsstellen zu vorhandenen angibt ($0 \leq \theta \leq 1$), ergibt sich die Gesamtstromdichte zu

$$i = 2Fk_{\mathrm{ad}}c_{\mathrm{H_2}}(1-\theta)^2 - 2Fk_{\mathrm{des}}\theta^2 \quad [115]. \tag{2.57}$$

Die Reaktionsaustauschstromdichte i_0, die sich bei gleicher H_2-Konzentration für den Gleichgewichtsbedeckungsgrad θ_0 einstellt, ist

$$i_0 = 2Fk_{\mathrm{ad}}c_{\mathrm{H_2}}(1-\theta_0)^2 = 2Fk_{\mathrm{des}}\theta_0^2. \tag{2.58}$$

Mit Gl. (2.57) und Gl. (2.58) folgt

$$i = i_0\left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta_0}\right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^2\right]. \tag{2.59}$$

Da die Volmerreaktion im Vergleich zur Tafelreaktion ungehemmt ist, läuft sie nahe ihres Reaktionsgleichgewichtes ab [115] [125]. Die anodische Durchtrittsstromdichte

$$i_{\mathrm{D}}^{+}(\Delta\phi) = k^{+}\cdot\theta\cdot\exp\left(\frac{\alpha F}{RT}\Delta\phi\right) \tag{2.60}$$

und die kathodische Durchtrittsstromdichte

$$i_{\mathrm{D}}^{-}(\Delta\phi) = k^{-}\cdot(1-\theta)\cdot\exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT}\Delta\phi\right) \tag{2.61}$$

sind in diesem Fall annähernd gleich groß [113]. Für die Austauschstromdichte der Volmer-Reaktion beim Gleichgewichtsbedeckungsgrad θ_0 ergibt sich

$$i_0 = k^{+}\cdot\theta_0\cdot\exp\left(\frac{\alpha F}{RT}\Delta\phi^{\mathrm{rev}}\right) = k^{-}\cdot(1-\theta_0)\cdot\exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT}\Delta\phi^{\mathrm{rev}}\right). \tag{2.62}$$

Mit $i_{\mathrm{D}}^{+} = i_{\mathrm{D}}^{-}$ und $\alpha = 0,5$ erhält man aus Gl. (2.60) - Gl. (2.62) und Gl. (2.39) die auch in [15] und [115] angegebene Bestimmungsgleichung für den Bedeckungsgrad,

$$\theta = \frac{\theta_0}{(1-\theta_0)\exp\left(\frac{\eta F}{RT}\right) + \theta_0}. \tag{2.63}$$

Durch Einsetzen von Gl. (2.63) in Gl. (2.59) erhält man die Beziehung

$$i = i_0 \left[\frac{1}{\theta_0 + (1-\theta_0)\exp\left(\frac{F\eta}{RT}\right)} \right]^2 \left[\exp\left(\frac{2F\eta}{RT}\right) - 1 \right]. \tag{2.64}$$

Da an Platin sehr hohe Gleichgewichtsbedeckungsgrade von $\theta_0 > 0,9$ erreicht werden [43] [125], kann Gl. (2.64) für geringe Überspannungen zu

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{2F\eta}{RT}\right) - 1 \right] \tag{2.65}$$

vereinfacht werden. Dabei führt Gl. (2.65) zu einer Tafelsteigung von $b \approx 30$ mV, die für aktiviertes Platin auch experimentell beobachtet wurde [99].

Die Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte wird analog zu [39], [54], [74] und [118] mit

$$i_0 = i_0^{\mathrm{ref}} \left(\frac{p_{\mathrm{H_2}}}{p_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{ref}}} \right)^{0,5} \tag{2.66}$$

berücksichtigt. Dabei liegt die verwendete Reaktionsordnung $\gamma_{\mathrm{H_2}}= 0{,}5$ zwischen den Werten anderer Autoren, die $\gamma_{\mathrm{H_2}}= 0{,}25$ ([9] [81] [85]) bzw. $\gamma_{\mathrm{H_2}}= 1$ ([76] [125]) verwenden. Eine einheitliche Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte ist somit nicht gegeben, aber aufgrund der insgesamt niedrigen Überspannungen an der Anode fällt diese Ungenauigkeit nur wenig ins Gewicht.

Die Stromdichte-Überspannungsbeziehung nach Gl. (2.65) hat den Vorteil, dass nur die irreversiblen Elektrodenvorgänge in der Überspannung berücksichtigt werden. Die in der Literatur (z.B. [75] [112]) teilweise verwendete Form

$$i = i_0 \left[\frac{p_{\mathrm{H_2}}}{p_{\mathrm{H_{2,ref}}}} \exp\left(\frac{2F\eta}{RT}\right) - 1 \right] \tag{2.67}$$

beinhaltet dagegen auch den Nernstschen Term, da sie die H_2-Konzentration auf einen Referenzwert am Backingeintritt bezieht. Dies wird insbesondere deutlich, wenn man den stromlosen Fall $i = 0$ betrachtet. In diesem Fall ergibt sich mit Gl. (2.65) ein korrekter Wert der Überspannung zu $\eta_{\mathrm{D}} = 0$, während nach Gl. (2.67) der Wert der Nernstspannung ermittelt wird. Dieser Anteil darf aber, wie schon erwähnt, insbesondere bei der Berechnung der Wärmeproduktion in der Reaktionsschicht nicht berücksichtigt werden, was meist übersehen wird (z.B. in [66] [125]).

2.3.5 Die kathodische O_2-Reduktion

Die kinetischen Hemmungen der Elektrodenreaktionen und die damit einhergehenden Überspannungen an der Kathode sind bei der PEMFC wesentlich größer als

die an der Anode. Viele Modelle berücksichtigen daher nur die kathodischen Durchtrittsverluste. Da die Reaktionsabläufe bei der Sauerstoffreduktion kompliziert und im Detail unbekannt sind, variieren die verwendeten Modellgleichungen unterschiedlicher Autoren relativ stark. Experimentell sind die reinen Elektrodenabläufe schwer zugänglich, da immer auch Stofftranporthemmungen und Ohmsche Widerstände auftreten, die herausgerechnet werden müssen [37].

Für die Bruttoreaktion kommt nach [34] und [43] neben der direkten Reduktion

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad (E_h^0 = 1,229) \tag{2.68}$$

mit einem 4-Elektronenmechanismus auch die indirekte Reduktion

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow \qquad H_2O_2 \qquad (E_h^0 = 0,67) \tag{2.69}$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow \qquad 2H_2O \qquad (E_h^0 = 1,77) \tag{2.70}$$

mit zwei aufeinander folgenden 2-Elektronenschritten in Betracht. Dabei können die aufgeführten Reaktionen als Folge unterschiedlicher Adsorptionsmechanismen und Teilreaktionen gedeutet werden [43]. In Abb. (2.8) sind verschiedene mögliche Zwischenprodukte der O_2-Reduktion und die dazugehörigen chemischen Potenziale abgebildet.

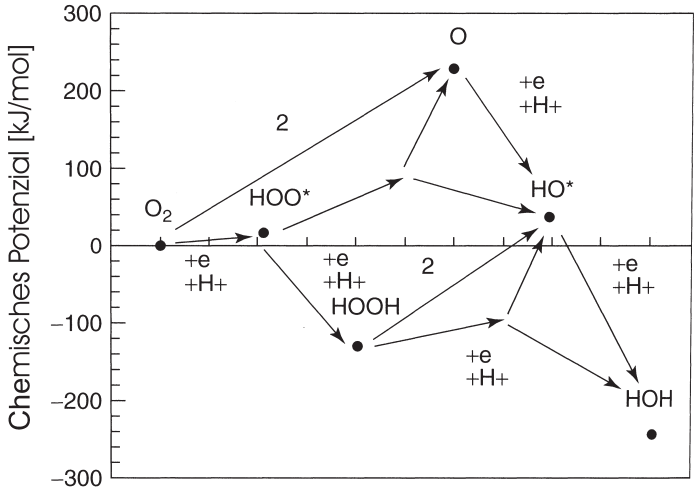

Abb. 2.8: Unterschiedliche Zwischenstufen bei der O_2-Reduktion in saurem Elektrolyten nach [34].

Nach Kap. 2.3 sind die chemischen Potenziale der Reaktionsteilnehmer bei Elektrodenvorgängen potenzialbestimmend. Durch die unterschiedlichen Zwischenstufen bei

der O_2-Reduktion bildet sich in der Praxis an der Sauerstoffelektrode meist eine Leerlaufspannung von $\Delta\phi^{\mathrm{K}} \approx 1,0 - 1,2$ V aus, die unter dem thermodynamischen Wert $E_{\mathrm{h}}^{0} = 1,229$ V liegt ([89] [92]). Aufgrund der nicht im Detail bekannten Elektrodenvorgänge und der schlechten Reproduzierbarkeit der Leerlaufspannung wird diese Mischpotenzialbildung bei der Modellierung in der Regel vernachlässigt. Auch in dieser Arbeit wird für die Leerlaufspannung das thermodynamisch berechnete Elektrodenpotenzial angenommen.

Die Beschreibung der Kathodenüberspannung in der Literatur

Für die Berechnung der kathodischen Überspannung verwenden sämtliche Literaturmodelle die Butler-Volmer-Gleichung (2.49) in der einen oder anderen Form. Da die Überspannung bei der O_2-Reduktion an Platin relativ groß ist, wird oft die vereinfachte Formulierung, die Tafel-Gleichung (2.51), verwendet.

Nach [34] und [125] folgt der schnellen Sauerstoffadsorption dabei zunächst der Durchtritt eines Elektrons. Dieser Reaktionsschritt

$$(\mathrm{O_2})_{\mathrm{ad}} + \mathrm{H}^{+} + \mathrm{e}^{-} \rightarrow (\mathrm{O_2H})_{\mathrm{ad}} \tag{2.71}$$

ist gehemmt und damit für die Gesamtreaktion potenzialbestimmend. Mit $n_{\mathrm{el}} = 1$ und einem Durchtrittsfaktor $\alpha = 0,5$ folgt aus Gl. (2.51) für die Überspannung der Kathode

$$\eta_{\mathrm{D}} = -\frac{2RT}{F} \ln \frac{|i|}{i_0}. \tag{2.72}$$

Gl. (2.72) wird in vielen Modellen (z.B. [7], [56], [84], [103]) verwendet, und die sich aus ihr ableitende Tafelsteigung $b = 2RT/F \cdot \ln 10 \approx 120$ mV/Dekade wird bei höheren Überspannungen auch experimentell ermittelt [89] [91].

Andere Autoren (z.B. [69], [100], [117]) verwenden Tafelsteigungen von $b = RT/F \cdot \ln 10 \approx 60$ mV/Dekade im gesamten Arbeitsbereich der Elektrode. Dies lässt sich formal mit $n_{\mathrm{el}} = 2$, d.h. mit Gl. (2.69) als potenzialbestimmenden Schritt, begründen. Experimentell finden sich diese Werte nur im Bereich geringer Überspannungen. Autoren (z.B. [50] [81]), die auf das Modell von Bernardi und Verbrugge [9] aufbauen, gehen vereinfachend von einem vierfachen Elektronenschritt (Gl.(2.68) mit $n_{\mathrm{el}} = 4$) aus, der mit einem Durchtrittsfaktor $\alpha = 0,5$ in Gl. (2.49) zu einer Tafelsteigung von nur $b = RT/2F \cdot \ln 10 \approx 30$ mV führt. Experimentell wird dieser Wert nicht gefunden.

Auch die Angaben zur Austauschstromdichte i_0 verschiedener Autoren weichen stark, z.T. um mehrere Größenordnungen, voneinander ab. Zudem basiert der Wert

oftmals nicht auf fundierten Literaturdaten oder direkten experimentellen Ergebnissen, sondern wird gefitted, um die eigenen experimentellen U/i-Kennlinien insgesamt gut wiederzugeben. Eine O_2-Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte wird teilweise vernachlässigt (z.B. in [7] [56] [114]) oder mit $\gamma_{O_2} = 0,5$ in Gl. (2.52) angegeben (z.B. [5] [9]). Experimentelle Ergebnisse ([90] [91]) weisen jedoch eine Abhängigkeit erster Ordnung nach, die auch in den meisten Modellen verwendet wird (z.B. [6] [40] [54] [74] [118]).

Die Vielzahl der oben aufgeführten Ansätze zur Berechnung der kathodischen Überspannungen zeigt, dass die komplizierte Elektrodenkinetik bei der O_2-Reduktion in PEMFCs noch nicht zu einer einheitlichen Beschreibung geführt hat. Durch das Zusammenwirken vieler Faktoren wie der Katalysatorherstellung und -auftragung, dem Nafion-Benetzungsgrad und der damit einhergehenden Katalysatorausnutzung zeigen die Elektroden aber auch in der Anwendung unterschiedliches Betriebsverhalten.

Modellierung der kathodischen Überspannung

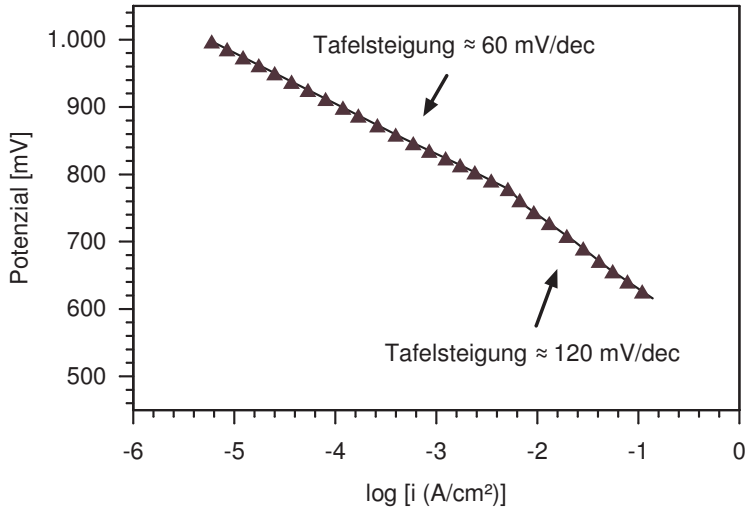

Abb. 2.9: Tafeldiagramm für die Sauerstoffreduktion an einer Platin/Nafion - Mikroelektrode bei 80°C nach [91].

Die in dieser Arbeit verwendeten Gleichungen basieren auf den Ergebnissen der Arbeitsgruppe um Parthasarathy ([89] [90] [91] [92]). Sie unternahmen umfangreiche experimentelle Untersuchungen zur O_2-Reduktion an einer Platin-Mikroelektrode auf Nafion und berücksichtigten dabei Konzentrationseffekte rechnerisch. Wie Abb.

(2.9) zeigt, ergaben die Messungen zwei unterschiedliche Tafelbereiche für die Reduktionsüberspannung.

Oberhalb eines Elektrodenpotenzials von $\Delta\phi^{\mathrm{K}} \approx 775$ mV, also im Bereich niedriger Überspannungen beträgt die Tafelsteigung ca. 60 mV/Dekade. Bei höheren Überspannungen, also für $\Delta\phi^{\mathrm{K}} < 775$ mV beträgt sie dagegen ca. 120 mV/Dekade. Begründet wird dieses Verhalten mit der unterschiedlichen Oberflächenstruktur des Platinkatalysators. Bei geringen Überspannungen ist das Platin oxidiert, bei höheren Überspannungen ist es oxidfrei.

Bei der Berechnung der Kathodenüberspannung werden die beiden Tafelbereiche in der Butler-Volmer-Gleichung (2.49) berücksichtigt, indem

$$n_{\mathrm{el}} = 2 \qquad \text{für} \Delta\phi^{\mathrm{K}} \geq 775\mathrm{mV} \tag{2.73}$$

$$n_{\mathrm{el}} = 1 \qquad \text{für} \Delta\phi^{\mathrm{K}} < 775\mathrm{mV} \tag{2.74}$$

gesetzt wird. Mit einem Durchtrittsfaktor $\alpha = 0,5$ und unter Berücksichtigung von

$$\sinh(y) = \frac{1}{2}(\exp(y) - \exp(-y)) \tag{2.75}$$

ergibt sich aus Gl. (2.49)

$$i = 2\, i_0 \cdot \sinh\left(\frac{n_{\mathrm{el}} F}{2RT}\eta_{\mathrm{D}}\right). \tag{2.76}$$

Im Gegensatz zur meist benutzten Tafel-Gleichung (2.72) gilt Gl. (2.76) auch für sehr kleine Stromdichten.

Parthasarathy et al. untersuchten auch den Einfluss der O_2-Konzentration auf die Austauschstromdichte [90]. Ihre Messungen ergaben eine Abhängigkeit erster Ordnung. Ausgehend von einem Referenzwert wird die Austauschstromdichte somit durch

$$i_0 = i_0^{\mathrm{ref}} \left(\frac{p_{\mathrm{O_2}}}{p_{\mathrm{O_2}}^{\mathrm{ref}}}\right) \tag{2.77}$$

ermittelt.

3 Irreversibilitäten der PEMFC

3.1 Grundlagen der Thermodynamik irreversibler Prozesse

Die klassische Gleichgewichtsthermodynamik befasst sich mit der Untersuchung von Gleichgewichtszuständen. Als zentrale Aussage dieser Theorie gilt:

Jedes System, das sich in einem Nichtgleichgewichtszustand befindet, strebt einem Gleichgewichtszustand zu, der für ein abgeschlossenes System durch das Maximum der Entropie, für ein nicht abgeschlossenes System duch die Minimierung der freien Enthalpie gekennzeichnet ist.

Die Gleichgewichtsthermodynamik beschreibt dabei nur die Lage der Gleichgewichtszustände, nicht aber den Prozess, den ein System auf dem Weg dorthin durchläuft. Die Zeit spielt daher in der klassischen Thermodynamik keine Rolle. So kann z.B. eine Aussage darüber getroffen werden, ob eine Reaktion generell möglich ist, nicht aber, ob diese in endlicher Zeit abläuft.

Reale Systeme sind jedoch gerade durch Nichtgleichgewichtszustände gekennzeichnet, aufgrund derer irreversible Ausgleichsprozesse stattfinden.

Mit der *Thermodynamik irreversibler Prozesse* [1], auch als Nichtgleichgewichtsthermodynamik bezeichnet, wurde die klassische Thermodynamik auf dynamische, irreversible Vorgänge erweitert. Die grundlegenden Theorieansätze gehen auf Arbeiten von Onsager und Priogine zurück, die dafür 1968 bzw. 1977 den Nobelpreis erhielten.

Zentrale Bedeutung in dieser Theorie kommt der Entropie bzw. der Änderung dieser Größe

$$\mathrm{d}S = \mathrm{d}S_\mathrm{a} + \mathrm{d}S_\mathrm{irr} \tag{3.1}$$

zu. Dabei steht $\mathrm{d}S_\mathrm{a}$ für den Anteil, der durch Entropieaustausch mit der Umgebung zu- oder abgeführt wird, wodurch sich die Gesamtentropie (System+Umgebung) nicht ändert. Mit ihm werden daher reversible Vorgänge beschrieben. Im Gegensatz

[1] Im folgenden wird die Thermodynamik irreversibler Prozesse mit TIP abgekürzt.

dazu steht $\mathrm{d}S_{\mathrm{irr}}$ für die im Inneren des Systems aufgrund irreversibler Vorgänge erzeugte Entropie, für die nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik gilt:

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{irr}} \geq 0. \tag{3.2}$$

Jede Analyse eines irreversiblen Prozesses beginnt in der TIP mit der Aufstellung einer Beziehung, welche die Entropieproduktionsrate

$$\dot{S}_{\mathrm{irr}} = \frac{\mathrm{d}S_{\mathrm{irr}}}{\mathrm{d}t} \geq 0 \qquad \text{in [W/K]} \tag{3.3}$$

beschreibt. Als einfachstes, in Abb. 3.1 dargestelltes, Beispiel kann der Wärmeaustausch zwischen zwei Wärmereservoiren mit konstanten Temperaturen und $T_1 > T_2$ betrachtet werden.

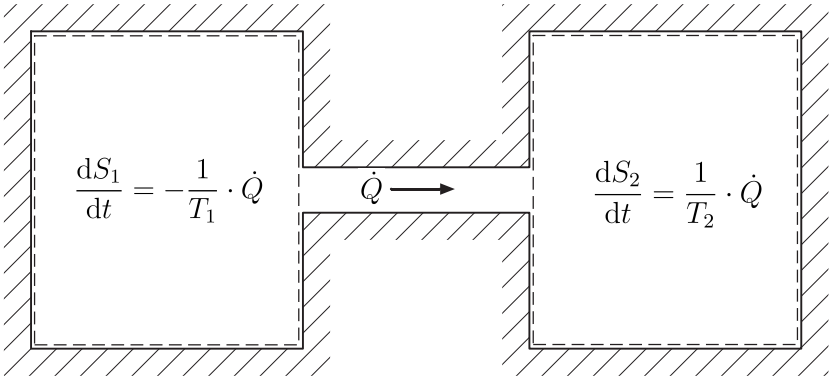

Abb. 3.1: Durch einen Wärmestrom $\dot{Q}$ bedingte, zeitliche Entropieänderung zweier Systeme mit konstanten Temperaturen.

Im System 1 führt der Wärmestrom $\dot{Q}$ zu einer Entropieabnahme

$$\frac{\mathrm{d}S_1}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{T_1} \cdot \dot{Q}. \tag{3.4}$$

Die Entropie im System 2 nimmt dagegen um

$$\frac{\mathrm{d}S_2}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{T_2} \cdot \dot{Q} \tag{3.5}$$

zu[2]. Die Entropieproduktion im Gesamtsystem ergibt sich durch Addition beider Anteile zu

$$\dot{S}_{\mathrm{irr}} = \frac{\mathrm{d}S_1}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}S_2}{\mathrm{d}t} = \dot{Q}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \tag{3.6}$$

[2]Der Wärmestrom $\dot{Q}$ wird hier immer positiv definiert.

Analoge Überlegungen zur Wärmeleitung in einem infinitesimalen System führen zur lokalen, volumetrischen Entropieproduktionsrate

$$\sigma = J_\mathrm{q} \cdot \Delta(1/T) \qquad \text{in}\,[\mathrm{W/m^3\,K}], \tag{3.7}$$

die sich aus dem Produkt der Wärmestromdichte J_q und dem Gradienten der reziproken Temperatur ergibt.

Flüsse und Kräfte

Die lokale Entropieproduktionsrate eines beliebigen Prozesses ergibt sich in der TIP allgemein zu

$$\sigma = J_\mathrm{i} \cdot X_\mathrm{i}. \tag{3.8}$$

Dabei steht J_i für den sogenannten Fluss, der die zeitliche Ableitung einer Messgröße darstellt, während X_i als korrespondierende Kraft für den Prozess i bezeichnet wird. Das Produkt eines solchen korrespondierenden Kraft/Fluss - Paares ergibt die Entropieproduktionsrate σ. Im obigen Beispiel zur Wärmeleitung ist der Fluss durch die Wärmestromdichte J_q mit der korrespondierenden Kraft $X_\mathrm{q} = \Delta 1/T$ gegeben. Da die korrespondierenden Kräfte und Flüsse immer paarweise auftreten, kann nicht unterschieden werden, ob ein Fluss durch eine Kraft hervorgerufen wird oder umgekehrt, eine Kraft (z.B. ein Temperaturgradient) durch den Fluss aufgeprägt wird.

In Tabelle 3.1 sind einige thermodynamische Flüsse und ihre korrespondierenden Kräfte zusammengestellt. Dabei wurden als Flüsse Stromdichten gewählt, die mit Gl. (3.8) volumetrische Entropieproduktionsraten ergeben. Bei chemischen Reaktionen, bei denen die Kraft im Gegensatz zu den anderen aufgeführten Kräften nicht richtungsabhängig ist, wird der Fluss durch die auf das Volumen bezogene zeitliche Ableitung der Reaktionslaufzahl gebildet.

In realen Systemen laufen oftmals mehrere unterschiedliche Prozesse gleichzeitig ab. Die zeitliche Entropiezunahme eines Systems, in dem n Prozesse ablaufen ist dann die Summe aller Kraft-Fluss Produkte,

$$\sigma = J_1 \cdot X_1 + J_2 \cdot X_2 + ... + J_\mathrm{n} \cdot X_\mathrm{n} = \sum_i J_\mathrm{i} X_\mathrm{i}. \tag{3.9}$$

Zu beachten ist, dass die Positivitätsbedingung für die Entropieproduktion nur für die Entropieproduktion σ des Gesamtsystems gilt. Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik darf sie keine negativen Werte annehmen, während diese Einschränkung

Vorgang	Fluß	Dimension	Kraft	Dimension
Wärmeleitung	J_q	$\mathrm{W/m^2}$	$\Delta\frac{1}{T}$	$1/\mathrm{m\,K}$
Diffusion	J_i	$\mathrm{mol/m^2s}$	$-\frac{\Delta\mu_{\mathrm{i,T}}}{T}$	$\mathrm{J/mol\,m\,K}$
el. Leitung	i	$\mathrm{A/m^2}$	$-\frac{\Delta\phi}{T}$	$\mathrm{V/m\,K}$
chem. Reaktion	$\frac{\dot{\xi}_\mathrm{r}}{V}$	$\mathrm{mol/m^3\,s}$	$\frac{A_\mathrm{r}}{T}$	$\mathrm{J/mol\,K}$

Tabelle 3.1: Thermodynamische Flüsse und korrespondierende Kräfte nach [27].

für die einzelnen Summanden auf der rechten Seite nicht gilt ([3][41][43]). Dies wird nicht in allen Lehrbüchern korrekt dargestellt (z.B. [88]).

Phänomenologische Gleichungen

Die thermodynamischen Zustandsgrößen sind ursprünglich für Gleichgewichtsfälle abgeleitet worden, die, wie oben erklärt, durch die klassische Thermodynamik beschrieben werden können. Um diese Größen und die resultierenden Beziehungen weiterhin nutzen zu können, verwendet die TIP die Hypothese vom lokalen Gleichgewicht. Sie besagt, dass für Systeme, die nicht zu weit vom Gleichgewicht entfernt sind, die lokalen Zustandsgrößen wie z.B. Temperatur, Druck, chemisches Potenzial und innere Energie weiterhin definiert sind und die bekannten Beziehungen gelten. Zugrunde liegt die Annahme, dass sich jedes einzeln betrachtete Volumenelement annähernd im Gleichgewichtszustand befindet.

Nach den Prinzipien der TIP besteht unter diesen Bedingungen zwischen Flüssen und Kräften ein linearer Zusammenhang:

$$J_\mathrm{i} = L_\mathrm{i} X_\mathrm{i}. \tag{3.10}$$

Fast alle Transportphänomene von technischer Bedeutung werden durch lineare Prozesse nach Gl. (3.10) wiedergegeben. Die phänomenologischen Koeffizienten L_i müssen aus Messwerten bestimmt werden. Für das Beispiel der Wärmeleitung folgt daraus

$$J_\mathrm{q} = L_\mathrm{q}\Delta\frac{1}{T} = -\frac{L_\mathrm{q}}{T^2}\Delta T. \tag{3.11}$$

Nach Gl. (3.11) ist daher die thermodynamische Triebkraft für die Wärmeleitung der Gradient der reziproken Temperatur. Dem gegenüber steht das bekannte Fouriersche Gesetz

$$J_\mathrm{q} = -\lambda\,\Delta T, \tag{3.12}$$

bei dem der neagative Temperaturgradient als treibende Kraft angesehen wird. Der phänomenologische Koeffizient kann in diesem Fall aus Messdaten der Wärmeleitfähigkeit gebildet werden, da sich der Zusammenhang

$$L_\mathrm{q} = \lambda\,T^2 \tag{3.13}$$

unmittelbar aus Gl. (3.11) und Gl. (3.12) ergibt.

In realen Systemen laufen oftmals mehrere Prozesse gleichzeitig ab. In diesem Fall wird jeder einzelne Fluss durch eine Linearkombination aller Kräfte gebildet, d.h. für ein System mit n Flüssen ergibt sich das phänomenologische Gleichungssystem

$$\begin{aligned}
J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 + ... + L_{1\mathrm{n}}X_\mathrm{n} \\
J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 + ... + L_{2\mathrm{n}}X_\mathrm{n} \\
&\vdots \\
J_\mathrm{n} &= L_{\mathrm{n}1}X_1 + L_{\mathrm{n}2}X_2 + ... + L_{\mathrm{nn}}X_\mathrm{n}
\end{aligned} \tag{3.14}$$

Die Diagonalelemente L_ii der Koeffizientenmatrix beschreiben die phänomenologischen Transportkoeffizienten für die mit dem Flüssen J_i korrespondierenden Kräfte X_i. Daneben kommt es zu Kopplungsphänomenen, die mit den restlichen Gliedern beschrieben werden. Ein bekanntes Beispiel dafür ist die Thermodiffusion (Soret-Effekt), bei dem ein Temperaturgradient einen Stoffstrom J_i bewirkt, unabhängig von der Größe der für einen Stoffstrom korrespondierenden Kraft $-\Delta\mu_\mathrm{i}/T$. Der Umkehreffekt, bei dem ein Konzentrationsgradient einen Wärmestrom bewirkt, ist als Dufour-Effekt bekannt. Nach der Onsagerschen Reziprozitätsbeziehung, die sich aus der Invarianz der mikroskopischen Bewegungsgleichungen bei Zeitumkehr ergibt [38], gilt für die phänomenologischen Koeffizienten der Kopplungseffekte

$$L_\mathrm{ij} = L_\mathrm{ji}. \tag{3.15}$$

Diese Symmetriebedingung findet sich z.B. bei den Diffusionskoeffizienten der Stefan-Maxwell-Diffusion wieder. Im Gegensatz zum Fickschen Diffusionsgesetz wird darin die zum Stoffstrom korrespondierende Kraft, der negative Gradient des chemischen Potenzials, zugrunde gelegt und kein Konzentrationsgradient.

Bei genauerer Betrachtung unter Einbeziehung magnetischer Einflüsse kann es in Gl. (3.15) zu einem Vorzeichenwechsel kommen [20]. Ferner ist das Curiesche Symmetrieprinzip zu beachten, das eine explizite Kopplung nur von Transportvorgängen mit gleichem Tensorcharakter zulässt. So kann z.B. der vektorielle Wärmetransport nicht mit skalaren Reaktionsgeschwindigkeiten koppeln, die entsprechenden Kopplungskoeffizienten müssen daher Null sein.

Bei den meisten technischen Prozessen können die Kopplungseffekte vernachlässigt werden, da sie nur bei extrem steilen Gradienten eine Rolle spielen [1]. Oftmals fehlen auch die zur Beschreibung notwendigen Angaben über die phänomenologischen Koeffizienten bzw. über die äquivalenten Transportparamter der Kopplungseffekte wie z.B. Thermodiffusionskoeffizienten.

3.2 Lokale Entropieproduktionsraten bei der PEMFC

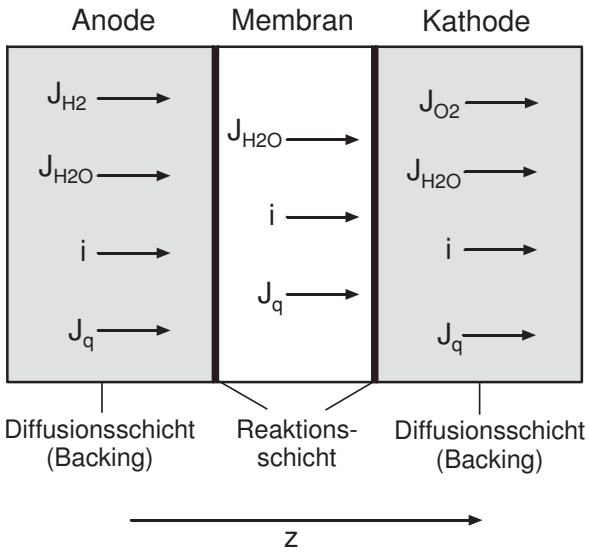

Abb. 3.2: Thermodynamische Flußgrößen in der PEMFC.

Wie in Kapitel 2.1 und Abbildung 3.2 dargestellt, ist die PEMFC aus Membran, Diffusions- und Reaktionsschichten aufgebaut. In dieser Arbeit wird ein vereinfachtes eindimensionales Modell betrachtet, bei dem die in Kapitel 2.3 aufgeführten Elektrodenreaktionen auf einer infinitesimalen Elektrodenoberfläche ablaufen. Auf den in Kapitel 4.3 beschriebenen diffusiven Teil der Reaktionsschicht soll hier nicht näher eingegangen werden. Für ihn gelten die gleichen Beziehungen wie für die Dif-

fusionsschicht.

In den räumlichen Bereichen der Brennstoffzelle werden elektrischer Strom, Wärme und verschiedene Stoffe transportiert. Neben dem Transport der Reaktionsgase, anodenseitig H_2 und kathodenseitig O_2, kommt es in allen drei Bereichen zu einer Wasserstromdichte J_{H_2O}. In Tabelle 3.2 sind die auftretenden Flüsse nach Abbildung 3.2 und ihre korrespondierenden Kräfte für die Diffusionsschichten und die Membran zusammengefasst. Definitionsgemäß fließen positive Flüsse in Richtung der Ortskoordinate z und sind so auch in Abbildung 3.2 eingetragen, obwohl z.B. J_{O_2} in die entgegengesetzte Richtung fließt.

Anode		Membran		Kathode	
Fluß	Kraft	Fluß	Kraft	Fluß	Kraft
i	$-\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}z}$	i	$-\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}z}$	i	$-\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}z}$
J_q	$-\frac{1}{T^2}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}$	J_q	$-\frac{1}{T^2}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}$	J_q	$-\frac{1}{T^2}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}$
J_{H_2O}	$-\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}\mu_{H_2O,T}}{\mathrm{d}z}$	J_{H_2O}	$-\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}\mu_{H_2O,T}}{\mathrm{d}z}$	J_{H_2O}	$-\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}\mu_{H_2O,T}}{\mathrm{d}z}$
J_{H_2}	$-\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}\mu_{H_2,T}}{\mathrm{d}z}$			$J_{O_2,T}$	$-\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}\mu_{O_2,T}}{\mathrm{d}z}$

Tabelle 3.2: Korrespondierende Kraft/Fluß - Paare in der PEMFC.

Die lokalen Entropieproduktionsraten in diesen Bereichen ergeben sich dann mit Gl. (3.9) zu:

<u>Anoden-Diffusionsschicht (Backing):</u>

$$\sigma^{\mathrm{AB}} = -\frac{J_{H_2O}}{T}\cdot\frac{\mathrm{d}\mu_{H_2O,T}}{\mathrm{d}z} - \frac{J_{H_2}}{T}\cdot\frac{\mathrm{d}\mu_{H_2,T}}{\mathrm{d}z} - \frac{J_\mathrm{q}}{T^2}\cdot\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} - \frac{i}{T}\cdot\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}z} \tag{3.16}$$

Kathoden-Diffusionsschicht (Backing):

$$\sigma^{\mathrm{KB}} = -\frac{J_{\mathrm{H_2O}}}{T} \cdot \frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O,T}}}{\mathrm{d}z} - \frac{J_{\mathrm{O_2,T}}}{T} \cdot \frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{O_2,T}}}{\mathrm{d}z} - \frac{J_{\mathrm{q}}}{T^2} \cdot \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} - \frac{i}{T} \cdot \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}z} \tag{3.17}$$

Membran:

$$\sigma^{\mathrm{M}} = -\frac{J_{\mathrm{H_2O}}}{T} \cdot \frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O,T}}}{\mathrm{d}z} - \frac{J_{\mathrm{q}}}{T^2} \cdot \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} - \frac{i}{T} \cdot \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}z}. \tag{3.18}$$

Für die elektrochemische Reaktion an der Elektrodenoberfläche ist die Durchtrittsstromdichte i als einzige Flußgröße mit der korrespondierenden Kraft η/T anzusehen ([43] [88] [118]). Dies stimmt mit den Ausführungen in Kapitel 2.3 überein, in denen die Überspannung als Triebkraft für Elektrodenvorgänge eingeführt wurde. Konzentrationsüberspannungen, die durch Konzentrationsänderungen in der Diffusionsschicht bedingt sind und oftmals zu den eigentlichen Durchtrittsüberspannungen addiert werden, stellen jedoch keine Triebkraft für den Durchtrittsstrom dar und tragen daher nicht zur Entropieproduktion an der Elektrode bei.

Da die infinitesimale Elektodenoberfläche keine räumliche Ausdehnung besitzt, ergeben sich anstelle der volumetrischen Entropieproduktionsraten die flächenbezogenen Größen:

Anoden-Elektrode:

$$\hat{\dot{S}}^{\mathrm{A}}_{\mathrm{irr}} = i \cdot \frac{\eta_{\mathrm{A}}}{T} \tag{3.19}$$

Kathoden-Elektrode:

$$\hat{\dot{S}}^{\mathrm{K}}_{\mathrm{irr}} = i \cdot \frac{\eta_{\mathrm{K}}}{T} \tag{3.20}$$

Die oben aufgeführten Entropieproduktionsraten ergeben sich auch bei einer Gesamtbilanzierung einer Elektrode. Das Produkt aus Überspannung und Stromdichte führt zu einer flächenspezifischen Verlustleistung $\hat{P}^{\mathrm{V}} = i \cdot \eta$. Diese wird in einen Wärmequellterm $J_{\mathrm{q}} = \hat{P}^{\mathrm{V}}$ umgesetzt, der mit der irreversibel erzeugten Entropie

$$\hat{\dot{S}}_{\mathrm{irr}} = \frac{J_{\mathrm{q}}}{T} = i \cdot \frac{\eta}{T} \tag{3.21}$$

einhergeht.

Um die lokalen Entropieproduktionsraten nach Gl. (3.16)- Gl. (3.20) bestimmen zu können, müssen die lokalen Werte aller Flüsse und Kräfte bekannt sein. Für einen Lastfall mit vorgegebener Stromdichte i ergeben sich die Stoffstromdichten J_{H_2} und J_{O_2} unmittelbar aus stöchiometrischen Überlegungen. Die Menge des durch die Zelle mitgeführten Wassers und die ortsabhängige Wärmestromdichte müssen unter gegebenen Randbedingungen mit einem Modell ermittelt werden. Das Modell muss außerdem das Temperatur- und Potenzialfeld wiedergeben und den Verlauf der chemischen Potenziale aller Stoffe beschreiben. Basierend auf Kapitel 2.3.3 können die Bestimmmungsgleichungen für die Elektrodenüberspannungen gefunden werden.

Im Gegensatz zu vielen Modellen in der Literatur sollen in dieser Arbeit nicht nur integrale Größen beschrieben werden, die z.B. für die Beschreibung einer U/i-Kennlinie ausreichen. Im folgenden Kapitel wird das verwendete PEMFC-Modell erläutert. Wie in der Literatur üblich, werden in den Diffusionsschichten keine Kopplungseffekte wie z.B. die Thermodiffusion berücksichtigt, da sie vernachlässigbar sind.

Die wichtige Kopplung des Wassertransportes mit dem elektrischen Strom in der Membran, die zu einer der korrespondierenden Kraft entgegengesetzten Wasserstromdichte führt, wird beschrieben, indem die Transportgleichungen für die Membran auf Grundlage der allgemein gültigen phänomenologischen Gleichungen der TIP hergeleitet werden.

4 PEMFC-Modell

4.1 Aufbau des verwendeten Modells

Das in dieser Arbeit verwendete Brennstoffzellen-Modell zur Berechnung der Transport- und Feldgrößen ist eindimensional und stationär. Es basiert in Teilen auf einem Ansatz von Wöhr [125]. Simuliert wird eine Einzelzelle, die, wie in Abb. 4.1 schematisch dargestellt, aus fünf Schichten besteht. Zwischen der Elektrolytmembran und den aus einem Kohleflies bestehenden hochporösen Diffusionsschichten (Backing) sind auf Anoden- und Kathodenseite jeweils die Reaktionsschichten angeordnet. Diese bestehen aus einer mikroporösen Diffusionsschicht und der an die Membran grenzenden infinitesimalen Reaktionsfläche, an der die eigentliche Stoffumsetzung erfolgt. Die Grenzen zwischen den einzelnen Schichten sind durch römische Ziffern gekennzeichnet.

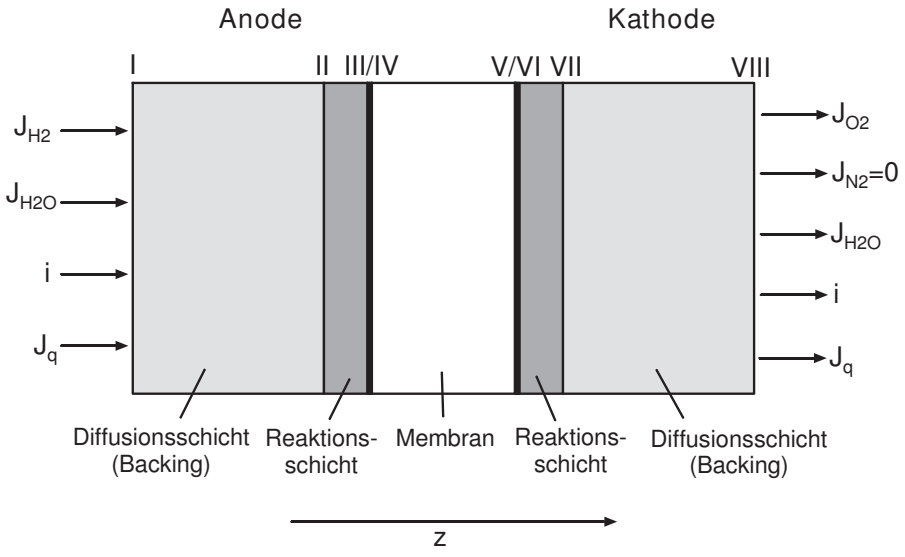

Abb. 4.1: Schematischer Aufbau der modellierten PEMFC.

Die Ortskoordinate z weist vom Anfang des Anodenbackings zur Kathodenseite. In Abbildung 4.1 wurden alle Massen- und Energiestromdichten in positive z-

Richtung fließend dargestellt, so dass sich zum Teil negative Werte ergeben müssen. Dies ist z.B. für die Sauerstoffstromdichte J_{O_2} sofort ersichtlich.

Als Vorgabe für das Gesamtmodell sind die elektrische Stromdichte und die Temperaturen an den äußeren Backingrändern (I und VIII) zu spezifizieren. Ebenso müssen die Partialdrücke der Gasgemische an diesen Abschnitten vorgegeben werden. Da diese in einer realen Zelle nicht nur von der zugeführten Gemischzusammensetzung sondern aufgrund des Stoffumsatzes auch vom Lastzustand der Zelle abhängen, werden sie, wie in Kapitel 4.5 beschrieben, durch stöchiometrische Überlegungen ermittelt.

Das modular aufgebaute Computerprogramm löst die Bilanz- und Transportgleichungen in den einzelnen Schichten, die in Kap. 4.2 - Kap. 4.4 dargestellt werden. Als Ergebnisse werden die Temperatur-, Partialdruck- und Spannungsverläufe sowie die Mol- und Wärmestromdichten ausgegeben.

4.2 Die Gasdiffusionsschicht (Backing)

Die Gasdiffusionsschicht, das sogenannte Backing, stellt zum einen den elektrischen Kontakt zwischen der Reaktionsschicht und der Bipolarplatte her, zum anderen müssen durch diese Schicht die Reaktionsgase zum Reaktionsort strömen. Man verwendet daher üblicherweise ein hochporöses Kohleflies oder -papier (z.B. der Firmen Etek© oder Toray©). Der Stofftransport durch diese poröse Schicht wird mit Hilfe des *Dusty-Gas-Modells* beschrieben, das im Folgenden vorgestellt wird.

4.2.1 Stofftransport in porösen Medien

Die Modellierung von Mehrkomponentenströmungen durch poröse Schichten gestaltet sich kompliziert. Eine exakte physikalische Beschreibung für alle Anwendungsfälle ist bis heute nicht verfügbar (Bird et al. [11]). Dies liegt in dem Zusammenwirken verschiedener Diffusions- und Konvektionsmechanismen, sowie an einer nur makroskopisch erfassbaren Geometrie der durchströmten Schicht.

Die poröse Struktur wird in den meisten Modellen als verzweigtes und verwundenes Porensystem aufgefasst. Oftmals werden dabei vereinfachend Porenkanäle mit konstantem, kreisrunden Querschnitt angenommen. Der Stofftransport durch die verschiedenen molekularen Wechselwirkungen wird im folgenden kurz vorgestellt. Die Gradienten werden zur Vereinfachung, wie in dieser Arbeit benötigt, in eindimensionaler Form wiedergegeben.

Stefan-Maxwell Diffusion

Bei Mehrkomponentengemischen findet durch Zusammenstöße von Molekülen der unterschiedlichen Komponenten ein Impulsaustausch statt. Dies führt bei Konzentrationsunterschieden zu einer mittleren Relativbewegung der Komponenten zueinander.

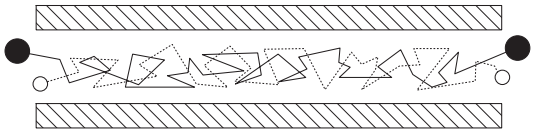

Abb. 4.2: Stefan-Maxwell Diffusion in weiten Poren.

Bei idealen Gasen, konstantem Druck und ohne Einwirkung äußerer Kräfte wird diese Relativbewegung durch die Diffusionsgleichung nach Stefan-Maxwell in der Form

$$-\frac{1}{RT}\frac{\mathrm{d}p_\mathrm{i}}{\mathrm{d}z} = \sum_{j=1}^{N} \frac{x_\mathrm{j} J_\mathrm{i}^\mathrm{SM} - x_\mathrm{i} J_\mathrm{j}^\mathrm{SM}}{Đ_\mathrm{ij}} \tag{4.1}$$

wiedergegeben [109]. Der Partialdruckgradient einer Komponente ist demnach im Gegensatz zum Fickschen Diffusionsgesetz von den Molenstromdichten aller Komponenten abhängig. Nur N−1 der Gleichungen (4.1) sind unabhängig voneinander. Bei weiten Poren, bei denen die mittlere freie Weglänge der Moleküle wesentlich kleiner als der Porenradius ist (siehe Abb. 4.2), kann der diffusive Stofftransport mit Gl.(4.1) beschrieben werden, da Molekül-Wand-Stöße gegenüber Molekül-Molekül-Stößen vernachlässigbar sind.

Die Stefan-Maxwell Diffusionskoeffizienten werden mit der in [67] und [109] empfohlenen Korrelation von Fuller [30],

$$Đ_\mathrm{ij} = 1,013 \cdot 10^{-2} \cdot T^{1,75} \frac{\sqrt{(M_\mathrm{i} + M_\mathrm{j})/M_\mathrm{i} M_\mathrm{j}}}{p(\sqrt[3]{v_\mathrm{i}^\mathrm{D}} + \sqrt[3]{v_\mathrm{j}^\mathrm{D}})^2} \cdot \frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{s}} \frac{\mathrm{Pa}\sqrt{\mathrm{g/mol}}}{\mathrm{K}^{1,75}}, \tag{4.2}$$

berechnet. Dabei ist v_i^D das dimensionslose Diffusionsvolumen (s. Anhang B) der Komponente i. In Gl. (4.2) müssen der Druck in Pa, die Temperatur in K und die Molmassen in g/mol eingesetzt werden, um den Diffusionskoeffizienten in m^2/s zu erhalten.

In Gl. (4.1) ist J_i zunächst auf den freien Querschnitt in der Pore bezogen. Es erscheint aber sinnvoll, den Stoffstrom auf den Gesamtquerschnitt der durchströmten Schicht zu beziehen. Da dann für den Stoffstrom nicht das gesamte betrachtete

Volumen zur Verfügung steht und der Molekülweg durch die Verzweigung und Verwindung verlängert wird, werden effektive Diffusionskoeffizienten eingeführt:

$$Đ_{\mathrm{ij}}^{\mathrm{e}} = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot Đ_{\mathrm{ij}}. \tag{4.3}$$

Dabei ist ε die sogenannte Porösität des durchströmten Körpers, die den Gasraumanteil am Gesamtvolumen angibt. Der Verschlingungsgrad τ wird als Tortuosität der porösen Schicht bezeichnet und kann als Umwegfaktor zum geradlinigen Stofftransport aufgefasst werden. Ersetzt man $Đ_{\mathrm{ij}}$ in Gl. (4.1) durch $Đ_{\mathrm{ij}}^{\mathrm{e}}$ erhält man die auf den geometrischen Gesamtquerschnitt bezogenen Stoffstromdichten.

Knudsen-Diffusion

Bei engen Poren, bei denen der Porenradius wesentlich kleiner als die mittlere freie Weglänge der Moleküle ist, sind die Molekül-Wand-Wechselwirkungen entscheidend (siehe Abb. 4.3). Zusammenstöße zwischen den unterschiedlichen Molekülen sind hingegen vernachlässigbar.

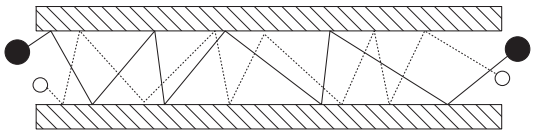

Abb. 4.3: Knudsen-Diffusion in engen Poren.

Dieser Transportmechanismus wird als Knudsen-Diffusion bezeichnet. Der Partialdruckabfall einer Komponente entlang des Diffusionsweges ist dabei nach Gl. (4.4) proportional zum Stoffstrom.

$$-\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{i}}}{\mathrm{d}z} = J_{\mathrm{i}}^{\mathrm{Kn}} \frac{RT}{D_{\mathrm{i}}^{\mathrm{Kn}}} \tag{4.4}$$

Im Gegensatz zu den Stefan-Maxwell Gleichungen (4.1) sind alle N Gleichungen in (4.4) unabhängig voneinander.

Den Knudsen-Diffusionskoeffizienten für zylindrische Poren kann man mit Hilfe der kinetischen Gastheorie zu

$$D_{\mathrm{i}}^{\mathrm{Kn}} = \frac{4}{3} \cdot r_{\mathrm{p}} \sqrt{\frac{2RT}{\pi M_{\mathrm{i}}}} \tag{4.5}$$

berechnen, wobei r_{p} der Porenradius ist. Wie bei der Stefan-Maxwell-Diffusion wird die poröse Struktur durch effektive Diffusionskoeffizienten berücksichtigt:

$$D_{\mathrm{i}}^{\mathrm{Kn,e}} = \frac{\varepsilon}{\tau} \cdot D_{\mathrm{i}}^{\mathrm{Kn}}. \tag{4.6}$$

Konvektion

Die Konvektion bezeichnet die Strömung des Gasgemisches als Kontinuum und wird auch als *viskose Strömung* bezeichnet. Durch Wandreibung kommt es zu einem Druckabfall entlang der Strömungsrichtung und einem in Abb. 4.4 dargestellten Geschwindigkeitsprofil. Für die konvektive Strömung in einem zylindrischen Rohr

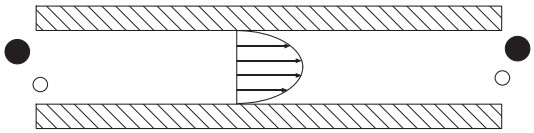

Abb. 4.4: Konvektion der viskosen Strömung.

gilt bei laminarer Strömung das Hagen-Poiseuillesche Gesetz

$$J^{\mathrm{v}} = -\frac{r_{\mathrm{p}}^2\, p}{8\eta RT}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z}. \tag{4.7}$$

Eine allgemeinere Form von Gl. (4.7) für poröse Medien ist das Gesetz von Darcy,

$$J^{\mathrm{v}} = -\frac{B_0\, p}{\eta RT}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z}. \tag{4.8}$$

Dabei wird die Permeabilität B_0 durch empirische Messungen bestimmt. Geht man jedoch von zylindrischen Poren aus, führt ein Vergleich von Gl. (4.7) mit Gl. (4.8) auf die Beziehung

$$B_0 = \frac{1}{8}\, r_{\mathrm{p}}^2. \tag{4.9}$$

Um den Stoffstrom auch hier auf den Gesamtquerschnitt der porösen Schicht zu beziehen, wird die geometrische Struktur durch

$$B_0 = \frac{\varepsilon}{\tau}\frac{1}{8}\, r_{\mathrm{p}}^2. \tag{4.10}$$

in die Permeabilität einbezogen. Mit dem Molanteil x_{i} ergibt sich der konvektive Stoffstrom einer Komponente zu

$$J_{\mathrm{i}}^{\mathrm{v}} = -x_{\mathrm{i}}\frac{B_0\, p}{\eta RT}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z}, \tag{4.11}$$

mit der Permeabilität nach Gl. (4.10). In Gl. (4.11) bezeichnet η die dynamische Viskosität des Gasgemisches, die sich mit Hilfe der Herningschen Beziehung

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}}\eta_{\mathrm{i}}^0\sqrt{M_{\mathrm{i}}}}{\sum_{i=1}^{N} x_{\mathrm{i}}\sqrt{M_{\mathrm{i}}}} \tag{4.12}$$

aus den Viskositäten der reinen Komponenten abschätzen läßt [96]. Die Berechnung der temperaturabhängigen Viskositäten η_i^0 nach dem im VDI-Wärmeatlas [67] empfohlenen Verfahren ist im Anhang C aufgeführt.

Überlagerte Transporteffekte

In vielen Fällen kann der Stofftransport in Mehrkomponentensystemen durch einen dominierenden der oben aufgeführten Effekte angenähert werden. Generell überlagern sich die Transportmechanismen jedoch. Insbesondere müssen alle Effekte berücksichtigt werden, wenn die mittlere freie Molekülweglänge und der Porenradius dieselbe Größenordnung haben. Gute Zusammenfassungen über den Mehrkomponenten-Stofftransport in porösen Medien finden sich in [19], [60], [64] und [97].

Aufbauend auf den Herleitungen von Stefan [104], Maxwell [73] und Knudsen [59], begründeten Evans und Mason [71] [72] auch die Überlagerung der beiden Diffusionseffekte mit Überlegungen zur Impulsübertragung. Sie gingen davon aus, dass sich beim Zusammenwirken von Stefan-Maxwell-Diffusion und Knudsen-Diffusion die Druckgradienten und nicht die Stoffstromdichten addieren. Dies führt mit Gl. (4.1), Gl. (4.3), Gl. (4.6) und Gl. (4.4) zu

$$-\frac{1}{RT}\frac{\mathrm{d}p_\mathrm{i}}{\mathrm{d}z} = \frac{J_\mathrm{i}^\mathrm{D}}{D_\mathrm{i}^\mathrm{Kn,e}} + \sum_{j=1}^{N} \frac{x_\mathrm{j} J_\mathrm{i}^\mathrm{D} - x_\mathrm{i} J_\mathrm{j}^\mathrm{D}}{Đ_\mathrm{ij}^\mathrm{e}}. \tag{4.13}$$

Die Gesamtstoffstromdichte ergibt sich durch Addition des diffusiven und des konvektiven Anteils zu $J_\mathrm{i} = J_\mathrm{i}^\mathrm{D} + J_\mathrm{i}^\mathrm{v}$. Mit Gl. (4.8) und Gl. (4.13) ergibt sich

$$-\frac{\mathrm{d}p_\mathrm{i}}{\mathrm{d}z} - \frac{B_\mathrm{o} p_\mathrm{i}}{\eta D_\mathrm{i}^\mathrm{Kn,e}}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z} = RT\left[\frac{J_\mathrm{i}}{D_\mathrm{i}^\mathrm{Kn,e}} + \sum_{j=1}^{N} \frac{x_\mathrm{j} J_\mathrm{i} - x_\mathrm{i} J_\mathrm{j}}{Đ_\mathrm{ij}^\mathrm{e}}\right]. \tag{4.14}$$

Die Überlagerung der drei Transportmechanismen nach Evans und Mason kann anschaulich durch eine elektrische Analogie (Abb. 4.5) dargestellt werden [52].

Obwohl die Annahme, die Druckgradienten der beiden Diffusionsmechanismen zu addieren, keine theoretische Rechtfertigung besitzt, liefert Gl. (4.14) gute Ergebnisse. Erstaunlich ist zudem, dass mit dem nachfolgend kurz erläuterten *Dusty Gas Modell*, dessen Herleitung weit strengeren Anforderungen genügt, dasselbe Ergebnis erzielt wird [52].

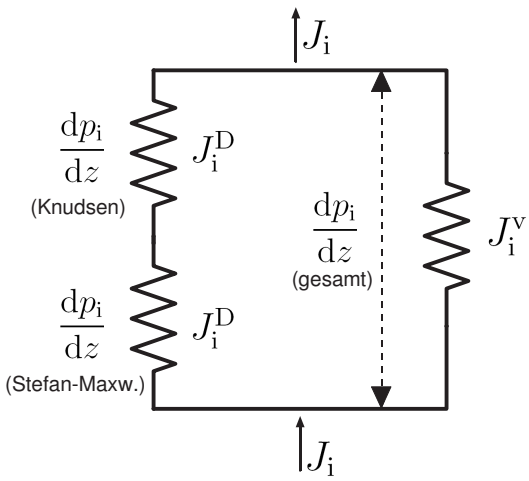

Abb. 4.5: Elektrische Analogie des Überlagerungsmechanismus nach Evans und Mason.

Dusty-Gas-Modell

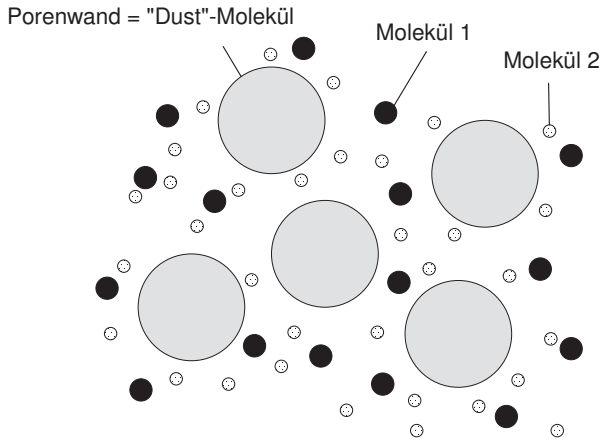

Abb. 4.6: Veranschaulichung des *Dusty-Gas-Modells*: Die Porenwände werden als ortsfeste Partikel angesehen.

Bei diesem Modell wird das poröse Medium, wie in Abb. 4.6 dargestellt, durch zufällig angeordnete, ortsfeste „Staub“-Partikel[1] beschrieben.

Die Porenwand-Partikel werden als zusätzliche, homogen verteilte, Komponente N+1 berücksichtigt. Auch in diesem Modell werden diffusiver und konvektiver

[1] engl. dust = Staub

Stofftransport entkoppelt beschrieben. Dies hat den Vorteil, dass keine Impulstransportterme in den Diffusionsgleichungen und keine Diffusionsterme in der Bewegungsgleichung auftreten [55].

Unter Vernachlässigung von Oberflächen- und Thermodiffusion, die prinzipiell in das Dusty-Gas-Modell einbezogen werden können, lauten die Stefan-Maxwell Beziehungen für ein Gasgemisch aus N Komponenten und unter Berücksichtigung von $J^{\mathrm{D}}_{\mathrm{N+1}} = 0$:

$$-\frac{1}{RT}\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{i}}}{\mathrm{d}z} = \sum_{j=1}^{N} \frac{x'_{\mathrm{j}} J^{\mathrm{D}}_{\mathrm{i}} - x'_{\mathrm{i}} J^{\mathrm{D}}_{\mathrm{j}}}{Đ'_{\mathrm{ij}}} + \frac{x'_{\mathrm{N+1}} J^{\mathrm{D}}_{\mathrm{i}}}{Đ'_{\mathrm{i,N+1}}} \tag{4.15}$$

Dabei werden mit x'_{i} und $Đ'_{\mathrm{ij}}$ die Molanteile bzw. Diffusionskoeffizienten im Pseudogemisch, d.h. inklusive des „Dust“ - Materials, bezeichnet. Mit der Beziehung $x_{\mathrm{i}} = x'_{\mathrm{i}} \cdot c'/c$ für die Molkonzentration im realen Gasgemisch und den [52] entnommenen Definitionen

$$Đ^{\mathrm{e}}_{\mathrm{ij}} = \frac{c'}{c} Đ'_{\mathrm{ij}} \tag{4.16}$$

$$D^{\mathrm{Kn,e}}_{\mathrm{i}} = \frac{Đ'_{\mathrm{ij}}}{x'_{\mathrm{N+1}}} \tag{4.17}$$

folgt

$$-\frac{1}{RT}\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{i}}}{\mathrm{d}z} = \frac{J^{\mathrm{D}}_{\mathrm{i}}}{D^{\mathrm{Kn,e}}_{\mathrm{i}}} + \sum_{j=1}^{N} \frac{x_{\mathrm{j}} J^{\mathrm{D}}_{\mathrm{i}} - x_{\mathrm{i}} J^{\mathrm{D}}_{\mathrm{j}}}{Đ^{\mathrm{e}}_{\mathrm{ij}}}. \tag{4.18}$$

Gl. (4.18) ist identisch mit der durch Überlagerung der diffusiven Duckgradienten gefundenen Gl. (4.13). Die effektiven Diffusionskoeffizienten können am genauesten durch experimentelle Versuche ermittelt werden. In dieser Arbeit werden sie, wie in [52],[64],[97] empfohlen, durch Gl. (4.2) und Gl. (4.3) bzw. Gl.(4.5) und Gl.(4.6) angenähert.

Zur diffusiven Molenstromdichte wird auch beim Dusty-Gas-Modell der konvektive Anteil nach Gl. (4.11) addiert, so dass sich die zu lösende Differentialgleichung

$$-\frac{\mathrm{d}p_{\mathrm{i}}}{\mathrm{d}z} - \frac{B_{\mathrm{o}} p_{\mathrm{i}}}{\eta D^{\mathrm{Kn,e}}_{\mathrm{i}}}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z} = RT\left[\frac{J_{\mathrm{i}}}{D^{\mathrm{Kn,e}}_{\mathrm{i}}} + \sum_{j=1}^{N} \frac{x_{\mathrm{j}} J_{\mathrm{i}} - x_{\mathrm{i}} J_{\mathrm{j}}}{Đ^{\mathrm{e}}_{\mathrm{ij}}}\right]. \tag{4.19}$$

ergibt, die identisch mit Gl. (4.14) ist.

Das Dusty-Gas-Modell führt zum einen zu relativ guten Übereinstimmungen mit experimentellen Untersuchungen, zum anderen gibt es Grenzfälle richtig wieder. Die Betrachtung eines reinen Gases führt z.B. zur Transportgleichung

$$J_{\mathrm{i}} = -\frac{1}{RT}\left(D^{\mathrm{Kn,e}}_{\mathrm{i}} + \frac{B_{\mathrm{o}} p}{\eta}\right)\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z}, \tag{4.20}$$

d.h. nur Konvektion und Knudsen-Diffusion tragen zum Stofftransport bei.

Bei sehr kleinen Porendurchmessern verringern sich die Anteile von Konvektion und Stefan-Maxwell-Diffusion in Gl. (4.19) so, dass der Stofftransport durch reine Knudsen-Diffusion beschrieben wird. Ferner erfüllt das Dusty-Gas-Modell auch das Grahamsche Gesetz für isobare Diffusion

$$\sum_i J_\mathrm{i} \sqrt{M_\mathrm{i}} = 0. \tag{4.21}$$

Man erhält Gl. (4.21) indem man Gl. (4.19) über alle Komponenten summiert, $\mathrm{d}p/\mathrm{d}z = 0$ setzt und die nach Gl. (4.5) gültige Beziehung $D_\mathrm{i}^{\mathrm{Kn,e}} \sim 1/\sqrt{M_\mathrm{i}}$ beachtet.

4.2.2 Anodenbacking

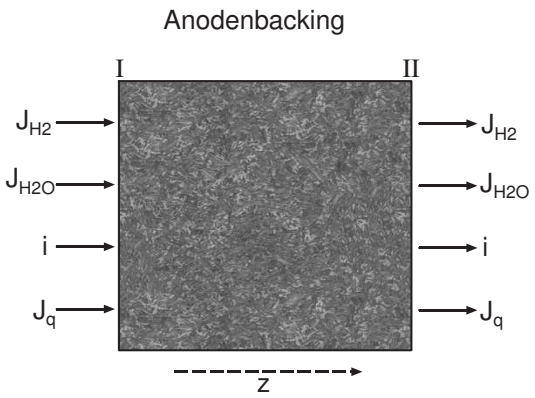

Abb. 4.7: Stoff- und Energieströme im Anodenbacking.

Die Beschreibung des Anodenbackings beinhaltet den Transport von Wasserstoff, Wasserdampf, Wärme und elektrischen Strom. Als Vorgabeparameter für das Gesamtmodell werden die Partialdrücke $p_{\mathrm{H_2}}(\mathrm{I})$, $p_{\mathrm{H_2O}}(\mathrm{I})$ und die Temperatur $T(\mathrm{I})$ am Rand des Backings (siehe Abb. 4.1) spezifiziert. Ebenso wird die über der Ortskoordinaten z konstante el. Stromdichte i vorgegeben. Die Wasserstoffmolstromdichte ist proportional zu i und ergibt sich mit dem Faradayschen Gesetz zu

$$J_{\mathrm{H_2}} = \frac{i}{2\,F}. \tag{4.22}$$

Massenbilanz:

Die Massenbilanz für das stationäre System führt zu konstanten Molstromdichten, d.h.

$$\frac{\mathrm{d}J_{\mathrm{H_2}}}{\mathrm{d}z} = \frac{\mathrm{d}J_{\mathrm{H_2O}}}{\mathrm{d}z} = 0. \tag{4.23}$$

Die Wassermolstromdichte wird durch einen, zunächst geschätzten, Proportionalitätsfaktor β an die Wasserstoffmolstromdichte gekoppelt,

$$J_{\mathrm{H_2O}} = \beta \cdot J_{\mathrm{H_2}}. \tag{4.24}$$

Wie in Kap. 4.5.2 beschrieben, wird β in einer übergeordneten Programmschleife iterativ bestimmt.

Die Partialdruckverläufe werden mit Gl. (4.19) bestimmt. Dabei werden die gekoppelten Differentialgleichungen, wie in Anhang D beschrieben, umgeformt und im Fortran-Programm mit den NAG[2]-Routinen *D02PCF* und *D02PVF* numerisch gelöst.

Energiebilanz:

Für die Energiebilanz werden die Enthalpien der Stoffströme, die Wärmeleitung im Feststoff und die elektrische Dissipation berücksichtigt ([125]):

$$\frac{\mathrm{d}J_{\mathrm{q}}}{\mathrm{d}z} = -J_{\mathrm{H_2}}\frac{\mathrm{d}h_{\mathrm{H_2}}}{\mathrm{d}z} - J_{\mathrm{H_2O}}\frac{\mathrm{d}h_{\mathrm{H_2O}}}{\mathrm{d}z} - i\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}z}. \tag{4.25}$$

Aufgrund der moderaten Drücke in der Brennstoffzelle wird *ideales Gas*-Verhalten vorausgesetzt. Die molare Wärmekapazität der Gase wird als konstant angenommen, da auch die auftretenden Temperaturunterschiede relativ gering sind. Mit diesen Annahmen können die Enthalpiegradienten durch Temperaturgradienten ersetzt werden:

$$\frac{\mathrm{d}h_{\mathrm{i}}}{\mathrm{d}z} = c_{\mathrm{p,i}}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}. \tag{4.26}$$

Die Wärmeleitung wird mit dem Fourierschen Gesetz, Gl. (4.27), beschrieben. Für die elektrische Stromdichte gilt das Ohmsche Gesetz Gl. (4.28).

$$J_{\mathrm{q}} = -\lambda_{\mathrm{th}} \cdot \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} \tag{4.27}$$

$$i = -\frac{1}{r_{\mathrm{el}}} \cdot \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}z} \tag{4.28}$$

Sowohl die spezifische Wärmeleitfähigkeit λ_{th} als auch der spezifische elektrische Widerstand r_{el} sind dabei gemittelte Werte, die sich auf den geometrischen Querschnitt beziehen. Durch Einsetzen der konstitutiven Gleichungen (4.27) und (4.28) in Gl. (4.25), kommt man unter Berücksichtigung von Gl. (4.26) auf die zu lösende Differntialgleichung für das Temperaturfeld,

$$0 = \frac{\mathrm{d}^2T}{\mathrm{d}z^2} - \frac{1}{\lambda_{\mathrm{th}}}(J_{\mathrm{H_2}}c_{\mathrm{pH_2}} + J_{\mathrm{H_2O}}c_{\mathrm{pH_2O}})\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} + \frac{i^2 r_{\mathrm{el}}}{\lambda_{\mathrm{th}}}. \tag{4.29}$$

[2]The Numerical Algorithm Group

Gl. (4.29) ist eine analytisch lösbare DGL der Form

$$\frac{\mathrm{d}^2T}{\mathrm{d}z^2} = a\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} + b \tag{4.30}$$

mit

$$a = \frac{1}{\lambda_{\mathrm{th}}}(J_{\mathrm{H_2}}c_{\mathrm{pH_2}} + J_{\mathrm{H_2O}}c_{\mathrm{pH_2O}}) \tag{4.31}$$

$$b = -\frac{i^2 r_{\mathrm{el}}}{\lambda_{\mathrm{th}}}. \tag{4.32}$$

Die allgemeine Lösung lautet:

$$T(z) = \frac{C_1 e^{\mathrm{az}}}{a} - \frac{bz}{a} + C_2 \tag{4.33}$$

Die Konstanten C_1 und C_2 müssen durch zwei Randbedingungen gefunden werden. Neben der Temperatur wird daher auch die Wärmestromdichte am Anfang des Backings, $J_{\mathrm{q}}(\mathrm{I})$, zunächst vorgegeben. Diese wird analog zu β in einer übergeordneten Programmschleife iterativ bestimmt (siehe Kap. 4.5.2).

Mit

$$T(\mathrm{I}) = T(z=0) = \frac{C_1}{a} + C_2 \tag{4.34}$$

$$J_{\mathrm{q}}(\mathrm{I}) = J_{\mathrm{q}}(z=0) = -\lambda_{\mathrm{th}}\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z}\right)\bigg|_{\mathrm{z=0}} = -\lambda_{\mathrm{th}}\left(C_1 - \frac{b}{a}\right) \tag{4.35}$$

ergeben sich die Konstanten zu

$$C_1 = -\frac{J_{\mathrm{q}}(\mathrm{I})}{\lambda_{\mathrm{th}}} + \frac{b}{a} \tag{4.36}$$

$$C_2 = T(\mathrm{I}) - \frac{b}{a^2} + \frac{J_{\mathrm{q}}(\mathrm{I})}{a\lambda_{\mathrm{th}}}. \tag{4.37}$$

Zusammenfassung:

In Tabelle 4.1 werden die für die Modellierung des Anodenbackings verwendeten Größen und ihre Bestimmungsgleichungen zusammengefasst.

Variable	Beschreibung	Bestimmung
$i(z) = i(\mathrm{I})$	el. Stromdichte	vorgegebener Parameter
$p_{\mathrm{H_2}}(\mathrm{I})$	H_2-Partialdruck bei I	vorgegebener Parameter
$p_{\mathrm{H_2O}}(\mathrm{I})$	H_2O-Partialdruck bei I	vorgegebener Parameter
$T(\mathrm{I})$	Temperatur bei I	vorgegebener Parameter
$J_{\mathrm{q}}(\mathrm{I})$	Wärmestromdichte bei I	Startwert $\rightarrow$ Iteration
β	Proportionalitätsfaktor	Startwert $\rightarrow$ Iteration
$J_{\mathrm{H_2}}(z)$	H_2-Molstromdichte	Gl.(4.22)
$J_{\mathrm{H_2O}}(z)$	H_2O-Molstromdichte	Gl.(4.24)
$J_{\mathrm{q}}(z)$	Wärmestromdichte	Gl.(4.27)
$p_{\mathrm{H_2}}(z)$	H_2-Partialdruck	Gl.(4.19)
$p_{\mathrm{H_2O}}(z)$	H_2O-Partialdruck	Gl.(4.19)
$T(z)$	Temperatur	Gl.(4.33)
$\phi(z)$	el. Potenzial	Gl.(4.28)

Tabelle 4.1: Zusammenstellung der Variablen und ihrer Bestimmungsgleichungen für das Anodenbacking

4.2.3 Kathodenbacking

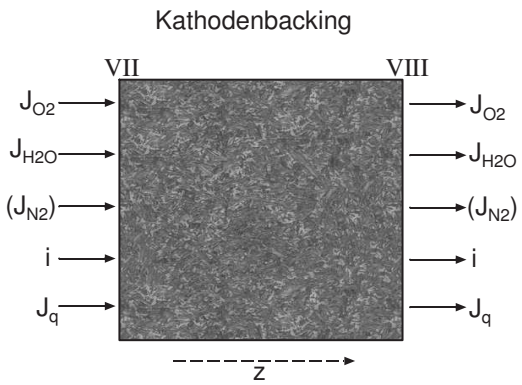

Abb. 4.8: Stoff- und Energieströme im Kathodenbacking.

Das kathodenseitige Backing besteht aus derselben Diffusionsschicht wie auf der Anodenseite. In Abb. 4.8 sind die vorkommenden Stoff- und Energieströme dargestellt. Im Gegensatz zur Anodenseite besteht das Gasgemisch aus drei Komponenten. Neben dem Reaktionsedukt Sauerstoff und dem Reaktionsprodukt Wasser wird an

der Reaktion nicht teilnehmender Stickstoff betrachtet. Somit kann die Zelle für den üblichen Fall der Sauerstoffzufuhr durch Umgebungsluft simuliert werden.

Als Vorgabeparameter für das Gesamtmodell werden die Partialdrücke der Komponenten $P_{\mathrm{O_2}}(\mathrm{VIII})$, $P_{\mathrm{N_2}}(\mathrm{VIII})$ und $P_{\mathrm{H_2O}}(\mathrm{VIII})$ und die Temperatur $T(\mathrm{VIII})$ am Kathodeneingang benötigt. Berechnet werden, neben allen weiteren Flussgrößen, die Temperatur-, Potential- und Partialdruckverläufe.

Die Berechnungen werden analog zum Vorgehen für das Anodenbacking (s. Kap. 4.2.2) durchgeführt.

Massenbilanz:

Die Menge des durch das Backing strömenden Sauerstoffes wird durch die stöchiometrischen Beziehung

$$J_{\mathrm{O_2}} = -\frac{1}{2} J_{\mathrm{H_2}} = -\frac{i}{4\,F} \tag{4.38}$$

bestimmt, wobei $J_{\mathrm{H_2}}$ die Wasserstoffstromdichte im Anodenbacking bezeichnet. Das negative Vorzeichen zeigt, dass der Sauerstoff entgegengesetzt zur z-Koordinatenrichtung strömt. Die molare Wasserstromdichte setzt sich aus dem schon im Anodenbacking mitgeführten Wasser und dem Reaktionsprodukt zusammen,

$$J_{\mathrm{H_2O}} = (\beta + 1) \cdot J_{\mathrm{H_2}}. \tag{4.39}$$

Da der Luftstickstoff nicht an der Reaktion teilnimmt, ist $J_{\mathrm{N_2}} = 0$. Aufgrund der stationären Modellannahme gilt ferner

$$\frac{\mathrm{d}J_{\mathrm{O_2}}}{\mathrm{d}z} = \frac{\mathrm{d}J_{\mathrm{H_2O}}}{\mathrm{d}z} = \frac{\mathrm{d}J_{\mathrm{N_2}}}{\mathrm{d}z} = 0. \tag{4.40}$$

Die Partialdruckverläufe werden mit Gl. (4.19) berechnet.

Energiebilanz:

Die Energiebilanz für das Kathodenbacking lautet

$$0 = \frac{\mathrm{d}^2 T}{\mathrm{d}z^2} - \frac{1}{\lambda_{\mathrm{th}}}(J_{\mathrm{O_2}} c_{\mathrm{p_{O_2}}} + J_{\mathrm{H_2O}} c_{\mathrm{p_{H_2O}}}) \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} + \frac{i^2 r_{\mathrm{el}}}{\lambda_{\mathrm{th}}}. \tag{4.41}$$

und entspricht Gl. (4.29). Um das Temperaturfeld analog zu den Gleichungen (4.31)-(4.37) lösen zu können, wird die Wärmestromdichte $J_{\mathrm{q}}(\mathrm{VIII})$ am Rand des Backings wiederum zunächst geschätzt und mit dem in Kap. 4.5.2 erläuterten Verfahren iterativ bestimmt.

Zusammenfassung:

Tabelle 4.2 gibt eine Zusammenfassung der Modellgrößen des Kathodenbackings und ihrer Bestimmungsgleichungen wieder.

Variable	Beschreibung	Bestimmung
$i(z) = i(\mathrm{I})$	el. Stromdichte	vorgegebener Parameter
$p_{\mathrm{O_2}}(\mathrm{VIII})$	H_2-Partialdruck bei VIII	vorgegebener Parameter
$p_{\mathrm{H_2O}}(\mathrm{VIII})$	H_2O-Partialdruck bei VIII	vorgegebener Parameter
$p_{\mathrm{N_2}}(\mathrm{VIII})$	N_2-Partialdruck bei VIII	vorgegebener Parameter
$T(\mathrm{VIII})$	Temperatur bei VIII	vorgegebener Parameter
$J_{\mathrm{q}}(\mathrm{VIII})$	Wärmestromdichte bei VIII	Startwert $\rightarrow$ Iteration
β	Proportionalitätsfaktor	Startwert $\rightarrow$ Iteration
$J_{\mathrm{O_2}}(z)$	O_2-Molstromdichte	Gl.(4.38)
$J_{\mathrm{H_2O}}(z)$	H_2O-Molstromdichte	Gl.(4.39)
$J_{\mathrm{q}}(z)$	Wärmestromdichte	Gl.(4.27)
$p_{\mathrm{O_2}}(z)$	O_2-Partialdruck	Gl.(4.19)
$p_{\mathrm{H_2O}}(z)$	H_2O-Partialdruck	Gl.(4.19)
$p_{\mathrm{N_2}}(z)$	N_2-Partialdruck	Gl.(4.19)
$T(z)$	Temperatur	Gl.(4.33)
$\phi(z)$	el. Potenzial	Gl.(4.28)

Tabelle 4.2: Zusammenstellung der Variablen und ihrer Bestimmungsgleichungen für das Kathodenbacking

4.3 Die Reaktionsschicht

Die elektrochemische Umsetzung des Wasser- und Sauerstoffes findet in den Reaktionsschichten statt, die zwischen der Diffusionschicht und der Elektrolyt-Membran liegen. Dabei kann die Reaktion nur an einer Dreiphasengrenze erfolgen, an der neben dem Katalysatormaterial (Platin) auch der Ionenleiter (Elektrolyt) und der Elektronenleiter (Graphit) vorliegen. Um das Oberflächen/Volumen-Verhältnis groß zu gestalten, wird das Platin, wie in Abb. 4.9 dargestellt, in Form kleinster Partikel auf ein Kohlesubstrat aufgebracht. Dieses wird zusammen mit einer Nafion-Lösung direkt auf die Membran gepresst.

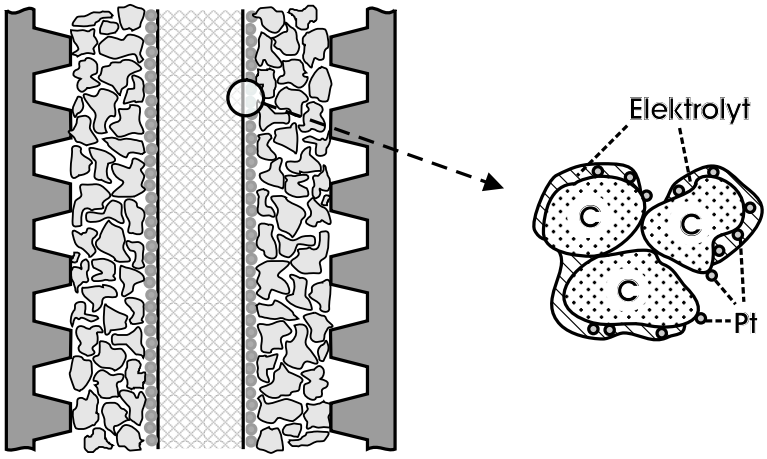

Abb. 4.9: Lage und Aufbau der Reaktionsschicht.

Für die Modellierung wird eine vereinfachte Reaktionsschicht zu Grunde gelegt. Die nur ca. 10 µm dicke Schicht ([75]) wird in zwei Bereiche geteilt. Der erste, dreidimensionale Teil gibt den porösen Charakter der Schicht wieder. Die Stoffumsetzung erfolgt dann in einer infinitesimal dicken Reaktionszone direkt an der Membran. Die Reduzierung der elektrochemisch aktiven Schicht auf eine zweidimensionale Fläche ist unter anderem durch den zur Ableitung der Wasserstoffionen notwendigen Elektrolyten (Membran) plausibel. Sie ist eine bei der Modellierung von PEMFCs häufig vorgenommene Vereinfachung (z.B. bei [6], [7], [31], [125]).

4.3.1 Anodenreaktionsschicht

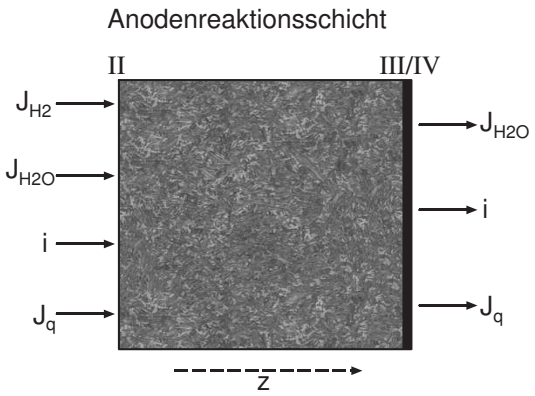

Abb. 4.10: Stoff- und Energieströme in der Anodenreaktionsschicht.

Poröser Bereich

Der erste Bereich der anodischen Reaktionschicht (Abschnitt II-III in Abb. 4.10), der die poröse Struktur abbildet, wird analog zum Backing beschrieben. Temperatur, Partialdrücke und Wärmestromdichte am Abschnitt II sind durch die Berechnungen für das Anodenbacking festgelegt. Der Wärme- und Stofftransport in dieser Schicht wird mit den in Kapitel 4.2.2 aufgeführten Gleichungen modelliert. Da die Poren in dem Kohlesubstrat jedoch kleiner als in der Diffusionsschicht sind, werden abweichende Werte für ε, τ und r_p verwendet. Die dichtere Porenstruktur verändert auch die Wärmeleitfähigkeit und den elektrischen Widerstand. Unter der Annahme, dass hauptsächlich der Feststoffanteil der Diffusionsschicht zur Wärmeleitung beiträgt, wird die mittlere spezifische Wärmeleitfähigkeit der porösen Reaktionsschicht (RS) mit

$$\lambda_\mathrm{th}^\mathrm{RS} = \lambda_\mathrm{th}^\mathrm{B} \cdot \frac{(1-\epsilon^\mathrm{RS})}{(1-\epsilon^\mathrm{B})} \tag{4.42}$$

berechnet. Dabei stellt $\lambda_\mathrm{th}^\mathrm{B}$ die von Maggio et. al. ([68]) angegebene und in dieser Arbeit verwendete spez. Wärmeleitfähigkeit für das Backing dar. Für den spezifischen elektrischen Widerstand wurde das umgekehrt proportionale Verhalten

$$r_\mathrm{el}^\mathrm{RS} = r_\mathrm{el}^\mathrm{B} \cdot \frac{(1-\epsilon^\mathrm{B})}{(1-\epsilon^\mathrm{RS})} \tag{4.43}$$

angenommen, d.h. mit zunehmenden Feststoffanteil verringert sich r_el.

Elektrodenkinetik

Die Durchtrittsreaktion findet im Modell an der 2-dim. Grenzschicht zwischen Reaktionsschicht und Membran (Grenzschicht III/IV in Abb. 4.3.1) statt. Die von der Stromdichte abhängige Durchtrittsüberspannung η_A der Anode ergibt sich durch Umformen der Gl. (2.65) zu

$$\eta_\mathrm{A} = \frac{RT}{2F} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0 f_\mathrm{v}} + 1\right). \tag{4.44}$$

Da sich die Austauschstromdichte i_0 auf die Katalysatoroberfläche, die Stromdichte i jedoch auf die geometrische Zellfläche bezieht, wird in Gl. (4.44) noch ein Oberflächenvergrößerungsfaktor f_v eingeführt, der das Verhältnis von elektrochemisch aktiver Platinoberfläche zur Zellfläche angibt. Nach Meier [76] gilt für eine mit einer Nafion®-Suspension imprägnierte Elektrode $f_\mathrm{v} = 200$. Die Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte wird mit Gl. (2.66) berücksichtigt.

Massen- und Energiebilanz für die Grenzfläche III/IV

Die Wasserstromdichte bleibt über die anodische Grenzfläche III/IV hinweg konstant, während der Wasserstoff vollständig zu Protonen oxidiert wird. Die Wasserphase ändert jedoch durch Adsorption und Eintritt in die Membran ihren Aggregatzustand. Unter der Annahme, dass bei der Adsorption einige Monolagen Wasser enstehen, wird das adsorbierte und in der Membran enthaltene Wasser der flüssigen Phase zugeordnet ([76] [125] [114]). Die Energiebilanz für die Reaktionsgrenzschicht III/IV,

$$J_{\mathrm{q}}(\mathrm{IV}) = \mathrm{J_q}(\mathrm{III}) + \underbrace{T \cdot (-\Delta^{\mathrm{r}} s) J_{\mathrm{H_2}}}_{\text{reversibel}} + \underbrace{\eta_{\mathrm{A}} \cdot i}_{\text{irreversibel}} + \underbrace{\Delta^{\mathrm{v}} h \cdot J_{\mathrm{H_2O}}}_{\text{Kondensation}} \tag{4.45}$$

zeigt, dass neben der reversiblen Reaktionswärme auch der durch die irreversible Überspannung in der Grenzschicht bedingte Wärmequellterm berücksichtigt werden muss. Wang ([118]) weist darauf hin, dass der reversible Wärmequellterm in vielen Modellen unbeachtet bleibt. Wie schon in Kap. 2.3.4 gezeigt, ist es wichtig, dass die in der Energiebilanz auftretende Überspannung η_{A} keinen Nernstschen Term aufweist. Der letzte Term der Energiebilanz stellt die Kondensationwärme des Wasserdampfes dar.

Zusammenfassung:

Tabelle 4.3 gibt eine Zusammenfassung der Modellgrößen in der Anodenreaktionsschicht und ihrer Bestimmungsgleichungen.

Variable	Beschreibung	Bestimmung
$i(z)$	el. Stromdichte	vorgegebener Parameter
$J_{\mathrm{H_2}}(z)$	H_2-Molstromdichte	Gl.(4.22)
$J_{\mathrm{H_2O}}(z)$	H_2O-Molstromdichte	Gl.(4.24)
$J_{\mathrm{q}}(z)$	Wärmestromdichte	Gl.(4.27)
$p_{\mathrm{H_2}}(z)$	H_2-Partialdruck	Gl.(4.19)
$p_{\mathrm{H_2O}}(z)$	H_2O-Partialdruck	Gl.(4.19)
$T(z)$	Temperatur	Gl.(4.33)
$\phi(z)$	el. Potenzial	Gl.(4.28)
$J_{\mathrm{q}}(\mathrm{IV})$	Wärmestromdichte bei IV	Gl.(4.45)
η_{A}	anodische Überspannung bei III/IV	Gl.(4.44)

Tabelle 4.3: Zusammenstellung der Variablen und ihrer Bestimmungsgleichungen für die Anodenreaktionsschicht

4.3.2 Kathodenreaktionsschicht

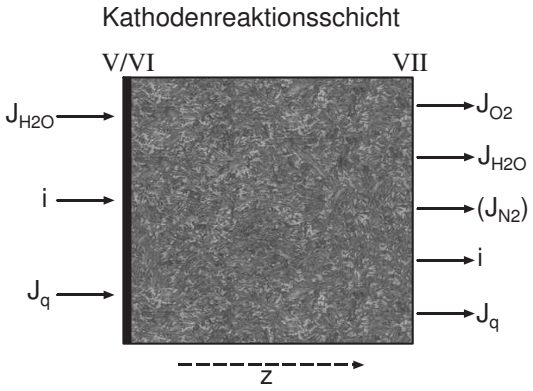

Abb. 4.11: Stoff- und Energieströme in der Kathodenreaktionsschicht.

Poröser Bereich

Temperatur, Partialdrücke und Wärmestromdichte am Abschnitt VII sind durch die Berechnungen zum Kathodenbacking festgelegt. Der Wärme- und Stofftransport in diesem Bereich der Reaktionsschicht wird wie für das Backing mit den in Kapitel 4.2.3 aufgeführten Gleichungen und modifizierten Werten für ε, τ und r_p modelliert. Die spezifische Wärmeleitfähigkeit und der spezifische elektrische Widerstand wird analog zur Anode an die dichtere Porenstruktur angepasst. Wie beim Kathodenbacking erfolgt die Berechnung in negativer z-Richtung und man erhält die Temperatur-, Partialdruck- und Potenzialverläufe in diesem Bereich.

Elektrodenkinetik

Die kathodische Überspannung an der infinitesimalen Grenzschicht V/VI, die durch die irreversibel ablaufende elektrochemische Reduktion des Sauerstoffes erzeugt wird, berechnet sich durch Umstellen von Gl. (2.76) zu

$$\eta_\mathrm{K} = \frac{2RT}{n_\mathrm{el}F} \cdot \operatorname{arcsinh}\left(\frac{i}{2f_\mathrm{v}i_0}\right). \tag{4.46}$$

Um die beiden nach Kap. 2.3.5 auftretenden Tafelbereiche wiederzugeben, wird n_el nach Gl. (2.73) bzw. Gl. (2.74) bestimmt. Wiederum wurde in Gl. (4.46) der Oberflächenvergrößerungsfaktor f_v einbezogen, um die auf die Platinoberfläche bezogene Austauschstromdichte auf die geometrische Zellfläche umzurechnen. Mit Gl.(2.77) wird die Abhängigkeit der Austauschstromdichte an der Kathode von der Sauerstoffkonzentration berücksichtigt.

Massen- und Energiebilanz für die Grenzfläche V/VI

An der Reaktionsgrenzschicht zur Membran wird der Sauerstoff vollständig zu Wasser reduziert. Der in die poröse Schicht eintretende Wasserstrom setzt sich aus dem durch die Membran transportierten Anteil und dem Reaktionsprodukt zusammen.

Die Energiebilanz für die kathodische Reaktionsgrenzschicht V/VI lautet

$$J_{\mathrm{q}}(\mathrm{VI}) = \mathrm{J}_{\mathrm{q}}(\mathrm{V}) + \underbrace{T \cdot (-\Delta^{\mathrm{r}} s) J_{\mathrm{O}_2}}_{\text{reversibel}} + \underbrace{\eta_{\mathrm{K}} \cdot i}_{\text{irreversibel}} - \underbrace{\Delta^{\mathrm{v}} h \cdot J_{\mathrm{H_2O}}(\mathrm{V})}_{\text{Verdampfung}}. \tag{4.47}$$

Neben dem irreversiblen Wärmequellterm beinhaltet Gl. (4.47) zwei Wärmesenken. Zum einen wechselt das durch die Membran transportierte flüssige Wasser in den gasförmigen Zustand, zum anderen ist die molare Reaktionsentropie für die die Reaktion

$$\mathrm{O_2} + 4\mathrm{H}^+ + 4\mathrm{e}^- \rightarrow 2\mathrm{H_2O} \tag{4.48}$$

mit $\Delta^{\mathrm{r}} s$ =172,51 J/(mol K) positiv, d.h. die Reaktionswärme wird der Grenzschicht entzogen.

Zusammenfassung:

Tabelle 4.4 gibt eine Zusammenfassung der Modellgrößen in der Kathodenreaktionsschicht und ihrer Bestimmungsgleichungen.

Variable	Beschreibung	Bestimmung
$i(z)$	el. Stromdichte	vorgegebener Parameter
$J_{\mathrm{O_2}}(z)$	O_2-Molstromdichte	Gl.(4.38)
$J_{\mathrm{H_2O}}(z)$	H_2O-Molstromdichte	Gl.(4.39)
$J_{\mathrm{q}}(z)$	Wärmestromdichte	Gl.(4.27)
$p_{\mathrm{O_2}}(z)$	O_2-Partialdruck	Gl.(4.19)
$p_{\mathrm{H_2O}}(z)$	H_2O-Partialdruck	Gl.(4.19)
$p_{\mathrm{N_2}}(z)$	N_2-Partialdruck	Gl.(4.19)
$T(z)$	Temperatur	Gl.(4.33)
$\phi(z)$	el. Potenzial	Gl.(4.28)
$J_{\mathrm{q}}(\mathrm{V})$	Wärmestromdichte bei V	Gl.(4.47)
η_{K}	kathodische Überspannung bei V/VI	Gl.(4.46)

Tabelle 4.4: Zusammenstellung der Variablen und ihrer Bestimmungsgleichungen für die Kathodenreaktionsschicht

4.4 Membran

4.4.1 Membranaufbau

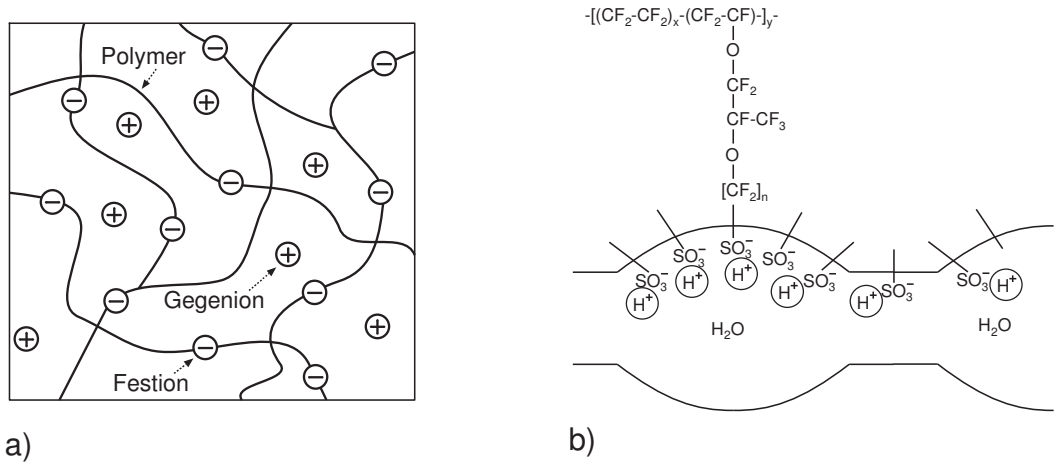

Abb. 4.12: a): Schematischer Aufbau der Nafion®-Membran.
b): Ausbildung der Ionenkanäle im befeuchteten Zustand nach [62].

Die Nafion®-Membran des Herstellers Du Pont ist eine perfluorierte, sulfonierte Kationenaustauschermembran. Wie Abb. 4.12 zeigt, besteht sie aus einem polymeren (PTFE) Grundgerüst, in das Sulfongruppen eingelagert sind. Diese funktionellen SO_3^--Gruppen bilden die negativ geladenen Festionen des Elektrolyten. Freibewegliche Protonen, die sogenannten Gegenionen, kompensieren die elektrische Ladung der Festionen und bewirken die Ladungsneutralität.

Im Gegensatz zum hydrophoben Basispolymer sind die Festionen hydrophil. Durch Wasseraufnahme und Quellung des Polymers bilden die SO_3^--Gruppen daher mit Porenflüssikeit gefüllte Ionenkanäle, in denen der Protonentransport stattfindet. Dieser Mechanismus erklärt die Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit der Membran mit zunehmenden Wassergehalt.

Bei der Modellierung der Transportvorgänge in der Membran ist aus den oben genannten Gründen der Wassergehalt der Membran eine entscheidende Größe. Auch im realen Betrieb verursacht eine lokale Austrocknung der Membran enorme Leistungseinbrüche. Zusätzlich bewirkt die Wasseraufnahme der Membran eine im Folgenden beschriebene Quellung.

4.4.2 Wassergehalt, Quellungsfaktor

Für die Beschreibung des Wasser- und Protonentransportes in der Membran werden verschiedenene Kennzahlen verwendet, die im Folgenden vorgestellt werden.

Der Wassergehalt λ der Membran ist als molares Verhältnis des sorbierten Wassers zu den Festionen definiert,

$$\lambda = \frac{n_{\mathrm{H_2O}}}{n_{\mathrm{SO_3^-}}}. \tag{4.49}$$

Der Quellungsfaktor s gibt an, um wieviel sich ein Bilanzelement der gequollenen Membran mit dem Wassergehalt λ gegenüber der trockenen Membran vergrößert. Abb. 4.13 stellt ein Bilanzvolumen der Membran dar. Die Dicke $\mathrm{d}\tilde{z}$ eines Bilanzvolumens wird durch den linearen Ansatz $\mathrm{d}\tilde{z} = (1 + s\lambda)\mathrm{d}z$ auf die Dicke der trockenen Membran transformiert [82] [103]. Dadurch kann ein einheitliches, ortsfestes Koordinatensystem für die verschiedenen Betriebs- und Quellungszustände der Membran verwendet werden.

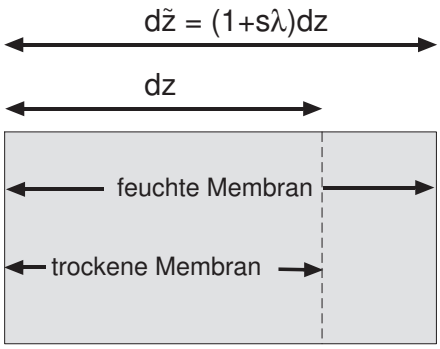

Abb. 4.13: Bilanzvolumen der trockenen und feuchten Membran.

4.4.3 Adsorptionsisotherme

Die Menge des von der Nafion®-Membran aufgenommenen Wassers ist von der Temperatur und der Aktivität des umgebenden Wassers abhängig. Dabei zeigt die Membran für die Wasseraufnahme aus der flüssigen Phase ein unterschiedliches Verhalten als bei der Aufnahme des Wassers aus der Dampfphase. Obwohl beiden Wasserphasen thermodynamisch die gleiche Aktivität zukommt, ist die Sorptionskapazität aus der Flüssigphase größer als aus der gesättigten Dampfphase. Dieser Effekt, für den es unterschiedliche Erklärungsansätze gibt ([22] [122] [130]), wird als Schröder-Paradoxon bezeichnet. Er spielt bei Modellen mit Zweiphasenströmung in den Elektrodenstrukturen eine Rolle.

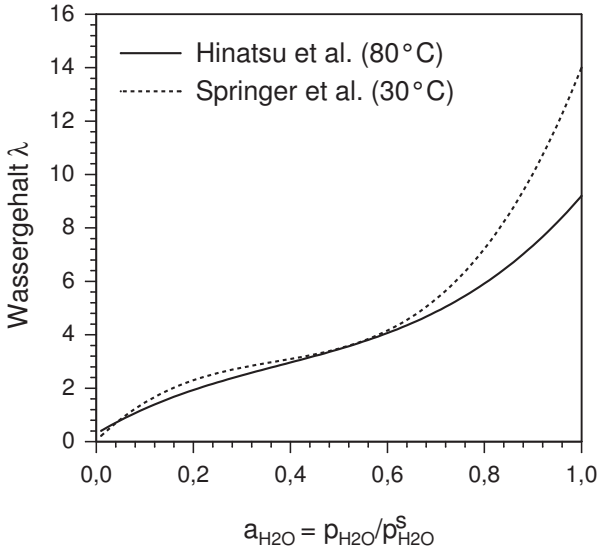

Abb. 4.14: Adsorptionsisothermen von Wasserdampf an Nafion®-Membranen nach Springer et al. [103] und Hinatsu et al. [47].

Der Wassergehalt in der Membran an der Grenze zur Reaktionsschicht wird durch eine Adsorptionsisotherme bestimmt. In Abbildung 4.14 sind die an Messwerte angepassten Adsorptionsiothermen von Springer et al. [103] für 30 °C und von Hinatsu et al. [47] für 80 °C dargestellt. Sie zeigen den Wassergehalt der Nafion®-Membran in Abhängigkeit von der Wasserdampfaktivität,

$$a_{\mathrm{H_2O}} = \frac{p_{\mathrm{H_2O}}}{p^{\mathrm{s}}_{\mathrm{H_2O}}}. \tag{4.50}$$

Ein Vergleich der beiden Kurven zeigt, dass im Bereich relativ hoher Partialdrücke die Wasseraufnahme mit steigender Temperatur abnimmt. Eine mit gesättigtem Dampf äquilibrierte Membran ($a_{\mathrm{H_2O}} = 1$) weist bei 30 °C einen maximalen Wassergehalt von $\lambda \approx 14$ auf, der bei 80°C auf $\lambda \approx 9$ absinkt. Mit den Daten von Springer et al. übereinstimmende Messergebnisse sind auch bei Morris et al. [78] aufgeführt, während die dargestellte Temperaturabhängigkeit der Wasseraufnahme auch von Gates et al. [33] und Broka et al. [16] beschrieben wird.

Trotz der dargestellten Unterschiede verwendet der weitaus überwiegende Anteil der in der Literatur beschriebenen PEM-Modelle die von Springer et al. angegebene Korrelation, obwohl die Zelltemperatur meist 70 °C - 80 °C beträgt. Diese Annahme führt insbesondere zu Ungenauigkeiten bei der Angabe über den Bildungsbeginn einer flüssigen Wasserphase auf der Kathodenseite.

In dieser Arbeit wird die von Hinatsu et al. angegebene Korrelation

$$\lambda = 0,3 + 10,8 \cdot a_{\mathrm{H_2O}} - 16,0 \cdot a_{\mathrm{H_2O}}^2 + 14,1 \cdot a_{\mathrm{H_2O}}^3 \tag{4.51}$$

verwendet, die zu den untersuchten Temperaturbereichen der Zelle ($T \approx 80\,°\mathrm{C}$) passt.

Der Dampfdruck des Wassers wird mit der sehr genauen Gleichung nach Baehr und Kabelac [4] berechnet:

$$\ln\left(\frac{p_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{s}}}{p_{\mathrm{c}}}\right) = \frac{1}{T_{\mathrm{r}}}\left[a_1(1-T_{\mathrm{r}})^{n_1} + a_2(1-T_{\mathrm{r}})^{n_2} + ... + a_6(1-T_{\mathrm{r}})^{n_6}\right]. \tag{4.52}$$

Die für Gleichung (4.52) benötigten Stoffwerte und Parameter sind dem Anhang B zu entnehmen.

Die mit Gl. (4.51) ermittelten Werte stimmen gut mit den Angaben von Weber et al. überein. Mit dem von dieser Gruppe entwickelten physikalischen Modell [121] ergibt sich ebenfalls ein Wassergehalt von $\lambda \approx 9$ für die Aufnahme aus der gesättigten Dampfphase bei 80 °C.

Die Messungen in [47] zeigen, dass sich Nafion® 117 - Membranen hinsichtlich der Wasseraufnahme nicht von Nafion® 125 - Membranen unterscheiden.

4.4.4 Allgemeine Transportgleichungen

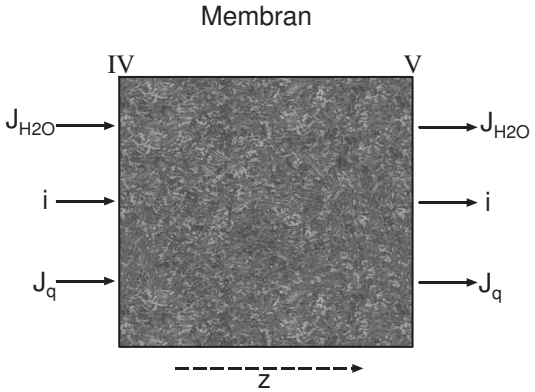

Abb. 4.15: Stoff- und Energieströme in der Membran.

In der Membran findet der Transport von elektrischen Strom, Wasser und Wärme statt. Der Transport von im Wasser gelösten Gasen (H_2, O_2) ist nach [16] sehr gering und wird hier, wie in den meisten Modellen der Literatur vernachlässigt.

Die Modellierung der Transportvorgänge in der Membran erfolgt ausgehend von den in den Kapiteln 3.1 und 3.2 mit Hilfe der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse aufgestellten allgemeinen Transportgleichungen. Die elektrische Stromdichte wird dabei zunächst, wie auch bei Kjelstrup et al. [57] als eigenständiger thermodynamischer Fluss aufgefasst, dessen korrespondierende treibende Kraft der negative Gradient des elektrischen Potenzials ist.

Da der elektrische Strom eine thermodynamisch eher abstrakte Größe darstellt wird anschließend zum Vergleich der ebenfalls auf der Thermodynamik irreversibler Prozesse aufbauende Ansatz von Neubrand [82] vorgestellt. Er fasst den elektrischen Strom in der Membran thermodynamisch plausibler als Stoffstrom von Protonen auf. Die Äquivalenz dieser beiden Ansätze, deren Transportgleichungen letztlich auch mit dem konventionellen, auf der Theorie konzentrierter Lösungen basierendem, Ansatz [120] übereinstimmen, wird gezeigt und die zur Überführung notwendigen Annahmen werden erläutert.

Die allgemeinen, alle Kopplungseffekte berücksichtigenden, Transportgleichungen für die Membran lauten mit den in Kap. 3.1 und 3.2 aufgestellten Beziehungen:

$$J_{\mathrm{q}} = -\frac{L_{\mathrm{qq}}}{T^2}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tilde{z}} - \frac{L_{\mathrm{qw}}}{T}\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} - \frac{L_{\mathrm{q}\phi}}{T}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\tilde{z}} \tag{4.53}$$

$$J_{\mathrm{H_2O}} = -\frac{L_{\mathrm{wq}}}{T^2}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tilde{z}} - \frac{L_{\mathrm{ww}}}{T}\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} - \frac{L_{\mathrm{w}\phi}}{T}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\tilde{z}} \tag{4.54}$$

$$i = -\frac{L_{\phi\mathrm{q}}}{T^2}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tilde{z}} - \frac{L_{\phi\mathrm{w}}}{T}\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} - \frac{L_{\phi\phi}}{T}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\tilde{z}}. \tag{4.55}$$

Hierbei sind L_{ij} die phänomenologischen Koeffizienten und die Indizes q, w und ϕ stehen für Wärme-, Wasser- und el. Stromtransport. Sie müssen aus Messwerten für bestimmte Transporteigenschaften bestimmt werden. Die Diagonalelemente der Koeffizientenmatrix L_{ii} geben die bekannten linearen Beziehungen zwischen Fluss und korrespondierender thermodynamischer Kraft wieder. Die bekannte Wärmeleitung nach dem Fourierschen Gesetz wird z.B. mit Hilfe L_{qq} wiedergegeben, das Diffusionsgesetz mit L_{ww} und das Ohmsche Gesetz für den elektrischen Strom mit $L_{\phi\phi}$. Die phänomenologischen Koeffizienten L_{ij} mit $i \neq j$ beschreiben die Kopplungseffekte, z.B. den elektroosmotischen Effekt, der die Kopplung zwischen Wasser- und Stromtransport beschreibt und dem bei der PEMFC eine entscheidende Bedeutung zukommt.

4.4.5 Phänomenologische Koeffizienten

Wärmestromdichte

Durch den Koeffizienten L_{qq} wird ein Wärmestrom aufgrund eines Temperaturgradienten und bei konstantem $\mu_{\mathrm{H_2O}}$ und ϕ beschrieben. Vergleicht man Gl. (4.53) für diesen Fall mit dem Fourierschen Wärmeleitgesetz

$$J_{\mathrm{q}} = -\lambda_{\mathrm{th}}^{*} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tilde{z}}, \tag{4.56}$$

kommt man auf die Beziehung $\lambda_{\mathrm{th}}^{*} = L_{\mathrm{qq}}/T^2$. Die thermische Leitfähigkeit $\lambda_{\mathrm{th}}^{*}$ für diesen feldfreien Zustand ist dabei aber nach Haase [42] prinzipiell nicht messbar.

Eine andere Form der Wärmeleitbeziehung erhält man, wenn Gl. (4.55) nach $\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}\tilde{z}$ aufgelöst und in Gl. (4.53) eingesetzt wird. Es folgt

$$J_{\mathrm{q}} = -\left(\frac{L_{\mathrm{qq}}}{T^2} - \frac{L_{\mathrm{q}\phi}L_{\phi\mathrm{q}}}{L_{\phi\phi}T^2}\right)\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tilde{z}} - \left(\frac{L_{\mathrm{qw}}}{T} - \frac{L_{\mathrm{q}\phi}L_{\phi\mathrm{w}}}{TL_{\phi\phi}}\right)\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} + \frac{L_{\mathrm{q}\phi}}{L_{\phi\phi}}\, i \tag{4.57}$$

und vereinfacht

$$J_{\mathrm{q}} = -\lambda_{\mathrm{th}}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tilde{z}} - l_{\mathrm{qw}}\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} + \pi i. \tag{4.58}$$

Dabei ist $\lambda_{\mathrm{th}} = \left(\frac{L_{\mathrm{qq}}}{T^2} - \frac{L_{\mathrm{q}\phi}L_{\phi\mathrm{q}}}{L_{\phi\phi}T^2}\right)$ die messbare thermische Leitfähigkeit für den stromlosen Zustand bei konstantem $\mu_{\mathrm{H_2O}}$, für den sich wiederum das bekannte Fouriersche Gesetz ergibt. Mit Hilfe von $l_{\mathrm{qw}} = \left(\frac{L_{\mathrm{qw}}}{T} - \frac{L_{\mathrm{q}\phi}L_{\phi\mathrm{w}}}{TL_{\phi\phi}}\right)$ kann ein möglicher Wärmestrom, der allein aufgrund eines Konzentrationsgradienten hervorgerufen wird, beschrieben werden. Der Peltierkoeffizent $\pi = \frac{L_{\mathrm{q}\phi}}{L_{\phi\phi}}$ gibt den allein durch einen elektrischen Strom bewirkten Wärmestrom im isothermen Fall und für konstantes $\mu_{\mathrm{H_2O}}$ wieder. Man erhält die beschriebene Definitionsgleichung für π auch einfach durch eine Division von Gl. (4.53) durch Gl. (4.55).

Wasserstromdichte

Der Wassertransport in der Membran beruht auf zwei unterschiedlichen Effekten. Dem diffusiven Transport aufgrund eines Konzentrationsgefälles ist der elektroosmotische Transport, d.h. die „Wassermitführung“ durch die Protonen, überlagert (Abb.(4.16)).

Einsetzen von Gl. (4.55) in Gl. (4.54) führt zu der modifizierten Transportgleichung für den Wasserstrom in der Form

$$J_{\mathrm{H_2O}} = -\left(\frac{L_{\mathrm{wq}}}{T^2} - \frac{L_{\mathrm{w}\phi}L_{\phi\mathrm{q}}}{L_{\phi\phi}T^2}\right)\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tilde{z}} - \left(\frac{L_{\mathrm{ww}}}{T} - \frac{L_{\mathrm{w}\phi}L_{\phi\mathrm{w}}}{TL_{\phi\phi}}\right)\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} + \frac{L_{\mathrm{w}\phi}}{L_{\phi\phi}}\, i \tag{4.59}$$

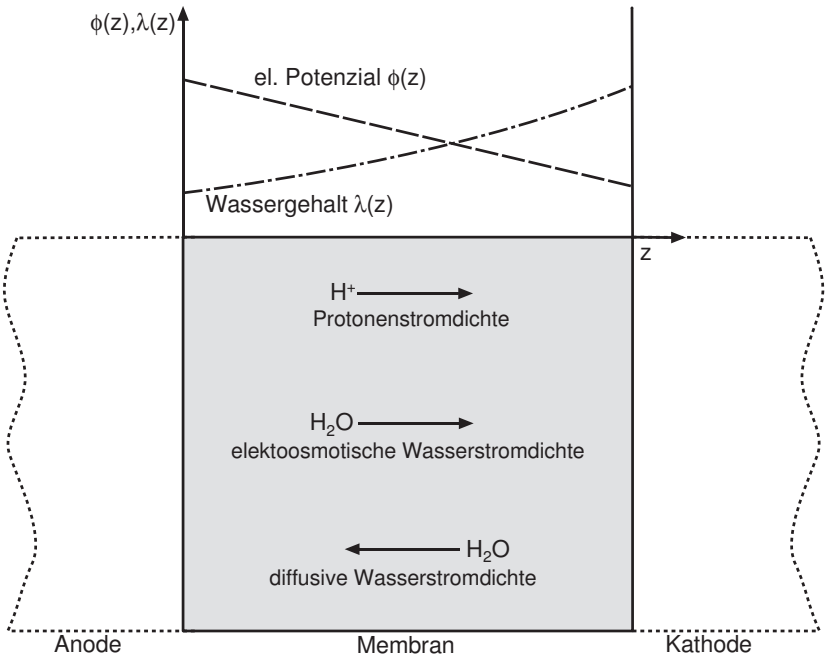

Abb. 4.16: Schematischer Verlauf von el. Potenzial, Wassergehalt, Strom- und Wasserstromdichten in der Polymerelektroly-Membran.

und vereinfacht

$$J_{\mathrm{H_2O}} = -\frac{l_{\mathrm{wq}}}{T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tilde{z}} - l_{\mathrm{ww}}\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} + \frac{t_{\mathrm{H_2O}}}{F}i. \tag{4.60}$$

Für den die Kopplung zwischen Wärme- und Stofftransport beschreibenden Koeffizienten gilt dabei die Onsagersche Reziprozitätsbeziehung $l_{\mathrm{wq}} = l_{\mathrm{qw}}$. Dieser Thermodiffusionseffekt ist jedoch sehr klein und wird in keinem Modell zur PEMFC-Simulation berücksichtigt. Die für seine Beschreibung notwendigen Thermodiffusionskoeffizienten sind nicht verfügbar.

Im Gegensatz dazu kommt der elektroosmotischen Kopplung zwischen Wasser- und Stromtransport bei der PEMFC eine besondere Bedeutung zu. Sie wird durch die dimensionslose Transportzahl $t_{\mathrm{H_2O}} = \frac{F\,L_{\mathrm{w}\phi}}{L_{\phi\phi}}$ charakterisiert, deren formale Definition

$$t_{\mathrm{H_2O}} = \frac{F\,J_{\mathrm{H_2O}}}{i} \qquad (T, \mu_{\mathrm{H_2O,T}} = \text{konstant}) \tag{4.61}$$

ist.

Da für die elektrische Stromdichte

$$i = F \cdot J_{\mathrm{H^+}} \tag{4.62}$$

gilt, kann die Transportzahl auch anschaulicher als das Verhältnis von Wasser- zu Protonenstrom ($t_{\mathrm{H_2O}} = J_{\mathrm{H_2O}}/J_{\mathrm{H^+}}$) angesehen werden. Wichtig dabei ist, dass dieses

Verhältnis nur für den isothermen Fall und verschwindende Konzentrationsgradienten gilt, d.h. $t_{\mathrm{H_2O}}$ gibt die Anzahl an Wassermolekülen an, die ein Proton in der Membran durchschnittlich mit sich führt. Das tatsächliche Nettoverhältnis zwischen Wasser- und Protonenstrom kann aufgrund von Diffusionsströmen bei vorhandenen Wasserkonzentrationsgradienten andere Werte und sogar ein anderes Vorzeichen annehmen. Dieser in Abb. (4.16) dargestellte Aspekt wird in der Literatur z.T. nur unzureichend beschrieben.

Die Intra- oder Selbstdiffusion von Wasser wird mit

$$l_{\mathrm{ww}} = \left(\frac{L_{\mathrm{ww}}}{T} - \frac{L_{\mathrm{w}\phi} L_{\phi\mathrm{w}}}{T L_{\phi\phi}} \right) \tag{4.63}$$

wiedergegeben. In bekannter Weise bewirkt hier ein Gefälle im chemischen Potenzial einen Stofftransport. Dieser kann als Diffusion aufgefasst werden, mit der Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potenzial als bestimmenden Faktor.

In der Literatur existieren auch sogenannte hydraulische Modelle [75], in der die Membran nicht als homogene Phase interpretiert wird. Dort bewirkt eine osmotische Druckdifferenz durch wassergehaltsabhängige Porendehnung im gequollenen Zustand einen hydraulischen Transport der Flüssigkeit in sehr kleinen Membrankanälen. Je nach Modellansatz kann l_{ww} daher in Beziehung zu einem Diffusionskoeffizienten oder zur hydraulischen Permeabilität gesetzt werden [120]. In dieser Arbeit wird der herkömmliche diffusive Ansatz verwendet.

Für den stromlosen, isothermen Fall kann die diffusive Stofftransportdichte durch

$$J_{\mathrm{H_2O}} = -\frac{D_{\mathrm{H_2O}}\, c_{\mathrm{H_2O}}}{RT} \frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} \tag{4.64}$$

ausgedrückt werden [82] [103]. Dies führt mit Gl. (4.60) zu einer formalen Definition für den phänomenologischen Koeffizienten,

$$l_{\mathrm{ww}} = \frac{D_{\mathrm{H_2O}}\, c_{\mathrm{H_2O}}}{RT} \tag{4.65}$$

Elektrische Stromdichte

Der phänomenologische Ansatz für die el. Stromdichte nach Gl. (4.55) beinhaltet für konstantes T und $\mu_{\mathrm{H_2O}}$ das Ohmsche Gesetz

$$i = -\kappa \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\tilde{z}}, \tag{4.66}$$

d.h. der entsprechende phänomenologische Koeffizient kann durch die elektrische Leitfähigkeit κ ausgedrückt werden ($L_{\phi\phi} = \kappa T$). Für die den jeweiligen Kopplungs-

effekt beschreibenden Koeffizienten gilt wiederum die Onsagersche Reziprozitätsbeziehung ($L_{\phi\mathrm{q}} = L_{\mathrm{q}\phi}$ und $L_{\phi\mathrm{w}} = L_{\mathrm{w}\phi}$). Die Transportgleichung kann daher mit den obigen Beziehungen auch zu

$$i = -\frac{(\pi \cdot \kappa)}{T}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tilde{z}} - \frac{(t_{\mathrm{H_2O}} \cdot \kappa)}{F}\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} - \kappa\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\tilde{z}} \tag{4.67}$$

umgeformt werden (siehe Anhang E).

4.4.6 Äquivalenzbeziehung zu dem Modell nach Neubrand

Das Membran-Transportmodell von Neubrand [82], das für die PEMFC-Simulation von Wöhr [125][126][127] verwendet wurde, basiert ebenfalls auf den Ansätzen der Thermodynamik irreversibler Prozesse. Im Gegensatz zum dem in Kap. 4.4.4 vorgestellten Ansatz wird der elektrische Strom bei Neubrand als Stoffstrom von Protonen behandelt. Außerdem verzichtet Neubrand schon bei der Aufstellung der allgemeinen Transportgleichungen auf die Einbeziehung thermodiffusiver und thermoelektrischer Kopplungen. Dies erscheint sinnvoll, da die Effekte sehr klein sind und die Kopplung zwischen Diffusion und Wärmeleitung sehr schwach ist [1]. Die benötigten Messwerte von Thermo-Diffusionskoeffizienten und Peltierkoeffizienten für die Nafion®-Membran einer PEMFC sind unbekannt.

Der Transportansatz für die Protonen- und Wasserstromdichte unter Vernachlässigung von Soret- und Peltiereffekt lautet somit nach [82]

$$J_{\mathrm{H^+}} = -\frac{L_{++}}{T}\frac{\mathrm{d}\tilde{\mu}_{\mathrm{H^+,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} - \frac{L_{+\mathrm{w}}}{T}\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} \tag{4.68}$$

$$J_{\mathrm{H_2O}} = -\frac{L_{\mathrm{w}+}}{T}\frac{\mathrm{d}\tilde{\mu}_{\mathrm{H^+,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} - \frac{L_{\mathrm{ww}}}{T}\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} \tag{4.69}$$

Die Indizees + und w der phänomenologischen Koeffizienten stehen dabei abkürzend für Protonen und Wasser. Wie in Kapitel 3.1 gezeigt, ist die korrespondierende thermodynamische Kraft für einen Stoffstrom der negative Gradient des chemischen Potenzials, geteilt durch die Temperatur. Besteht der Stoffstrom allerdings aus elektrisch geladenen Teilchen, überlagern sich elektrische und stoffliche Kraftfelder. Daher muss für die Protonenstromdichte der Gradient des durch Gl. (2.26) definierten elektrochemischen Potenzials $\tilde{\mu}_{\mathrm{H^+}} = \mu_{\mathrm{H^+}} + F\phi$ eingesetzt werden. Für die phänomenologischen Koeffizienten L_{++} und $L_{+\mathrm{w}}$ gilt mit der Herleitung nach Neubrand[3]

$$\frac{L_{++}}{T} = \frac{\kappa}{F^2} \qquad \text{und} \qquad \frac{L_{+0}}{T} = \frac{t_{\mathrm{H_2O}}\kappa}{F^2}. \tag{4.70}$$

[3]Die Herleitung kann auch dem Standardwerk zur Thermodynamik der irreversiblen Prozesse [42]

Einsetzen von Gl. (4.70) in Gl. (4.68) und Gl. (4.69) führt zu

$$J_{\mathrm{H^+}} = -\frac{\kappa}{F^2}\frac{\mathrm{d}\tilde{\mu}_{\mathrm{H^+,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} - \frac{t_{\mathrm{H_2O}}\kappa}{F^2}\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} \tag{4.71}$$

$$J_{\mathrm{H_2O}} = -\frac{t_{\mathrm{H_2O}}\kappa}{F^2}\frac{\mathrm{d}\tilde{\mu}_{\mathrm{H^+,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} - \frac{L_{\mathrm{ww}}}{T}\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}}. \tag{4.72}$$

Durch einen Vergleich von Gl. (4.72) mit Gl. (4.71) erhält man mit der Beziehung $i = F \cdot J_{\mathrm{H^+}}$ die Transportgleichung für die Wasserstromdichte in der Form

$$J_{\mathrm{H_2O}} = \frac{t_{\mathrm{H_2O}}}{F}\, i - \underbrace{\left(\frac{L_{\mathrm{ww}}}{T} - \frac{t^2_{\mathrm{H_2O}}\kappa}{F^2}\right)}_{\hat{l}_{\mathrm{ww}}}\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} \tag{4.73}$$

Den Klammerausdruck in Gl. (4.73) kann man zu einem Term $\hat{l}_{\mathrm{ww}}$ zusammenfassen, der den Wassertransport ausschließlich auf Grund eines Gefälles des chemischen Potenzials beschreibt. Man erhält somit einen Ausdruck, der identisch mit Gl. (4.60) ist, wenn man auch dort den thermodiffusiven Anteil vernachlässigt. Die Identität von $\hat{l}_{\mathrm{ww}}$ und l_{ww} wird in Anhang F erläutert.

Im Gegensatz zu Gl. (4.65) verwendet Neubrand den Ansatz

$$\frac{L_{\mathrm{ww}}}{T} = \frac{\hat{D}_{\mathrm{H_2O}}\, c_{\mathrm{H_2O}}}{RT}, \tag{4.74}$$

d.h. der Diffusionskoeffizient $\hat{D}_{\mathrm{H_2O}}$ beschreibt den Stofftransport bei konstantem $\mu_{\mathrm{H^+}}$ und nicht für den stromlosen Fall i.

Neben den vorgestellten Transportansätzen auf Basis der Thermodynamik irreversibler Prozess führt auch ein auf der Theorie konzentrierter Lösungen beruhender Ansatz, wie z.B. in [28][93][122][123] auf Gl. (4.73) bzw. Gl. (4.60), wenn die Abhängigkeit des Stofftransportes vom Temperaturgradienten vernachlässigt wird.

4.4.7 Verwendete Modellgleichungen

In dem Membranmodell dieser Arbeit werden thermodiffusive und thermoelektrische Effekte vernachlässigt, da sie sehr klein sind und die benötigten Thermodiffusions- und Peltierkoeffizienten in der Literatur nicht beschrieben werden.

Als Kopplungseffekt wird nur der wichtige elektroosmotische Wassertransport und sein Umkehreffekt berücksichtigt. Dieser Ansatz ist nach Kjelstrup [56] bei der PEM-Modellierung üblich.

entnommen werden. Die phänomenologischen Koeffizienten in [82] beinhalten im Gegensatz zu dieser Arbeit den Faktor 1/T aus den thermodynamischen Kräften

Wasserstromdichte

Für den Wassertransport ergibt sich unter dieser Vorraussetzung mit Gl. (4.60) und Gl. (4.65)

$$J_{\mathrm{H_2O}} = -\frac{D_{\mathrm{H_2O}}\, c_{\mathrm{H_2O}}}{RT} \frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} + \frac{t_{\mathrm{H_2O}}}{F} i. \tag{4.75}$$

Die molare Wasserkonzentration lässt sich durch

$$c_{\mathrm{H_2O}} = \frac{\lambda \rho_{\mathrm{tr}} X_{\mathrm{tr}}}{1 + s\lambda} \tag{4.76}$$

darstellen. Hierbei steht ρ_{tr} für die Dichte der trockenen Membran. X_{tr} gibt die Ionentauscherkapazität der wasserfreien Membran, d.h. die Molmenge der SO_3^--Festionen in Bezug zum Trockengewicht, an. Der Faktor $1/(1 + s\lambda)$ wird benötigt, um die Schwellung der gequollenen Membran zu berücksichtigen.

Um Gl. (4.75) auswerten zu können, muss noch das chemische Potenzial bzw. die Aktivität des Wassers in der Membran bestimmt werden. Dafür gibt es in der Literatur verschiedene Ansätze. In den Arbeiten von Wöhr und Neubrand ([125],[82]) wird die Wasseraktivität $a_{\mathrm{H_2O}}$ unter Annahme einer idealen Mischung durch die Molanteile des Wassers mit

$$a_{\mathrm{H_2O}} = \frac{\lambda}{\lambda + 2} \tag{4.77}$$

berechnet. Die Vernachlässigung von Aktivitätskoeffizienten stellt jedoch eine wesentliche Einschränkung dar, wie der Autor in [82] auch selbst anmerkt (siehe auch Abb. 4.17).

Dieser Arbeit liegt hingegen die Annahme zugrunde, dass bei einem bestimmten Wassergehalt das in der Membran vorhandene Wasser im chemischen Gleichgewicht zu einer die Membran umgebenen Dampfphase liegt, bei der sich durch Äquilibrieren eben dieser Wassergehalt einstellen würde ([80] [103]). Somit kann die Aktivität der Wasserphase in Abhängigkeit vom Wassergehalt λ durch die in Kap. 4.4.3 beschriebene Adsorptionsisotherme dargestellt werden.

Mit

$$\mu_{\mathrm{H_2O}} = \mu^0_{\mathrm{H_2O}} + RT \cdot \ln(a_{\mathrm{H_2O}}) \tag{4.78}$$

kann der Gradient des chemischen Potenzials durch die Aktivität und den Verlauf des Wassergehalts beschrieben werden:

$$\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} = RT \frac{\mathrm{d}\ln(a_{\mathrm{H_2O}})}{\mathrm{d}\tilde{z}} = RT \frac{1}{a_{\mathrm{H_2O}}} \cdot \frac{\mathrm{d}a_{\mathrm{H_2O}}}{\mathrm{d}\lambda} \cdot \frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}\tilde{z}}. \tag{4.79}$$

Um eine vom Quellungszustand der Membran unabhängige Ortskoordinate verwenden zu können, sollen alle Variablen, wie in Kap. 4.4.2 beschrieben, auf die Koordinate z der trockenen Membran bezogen werden. Aus Gl. (4.79) ergibt sich mit dieser Koordinatentransformation

$$\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} = RT\frac{1}{a_{\mathrm{H_2O}}} \cdot \frac{\mathrm{d}a_{\mathrm{H_2O}}}{\mathrm{d}\lambda} \cdot \frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}z} \cdot \frac{1}{1+s\lambda} \tag{4.80}$$

und zusammen mit Gl. (4.75), Gl. (4.76) und $J_{\mathrm{H_2O}} = \beta \cdot i/2F$ (Gl. (4.22) und Gl. (4.24)) erhält man die Differentialgleichung für den Wassergehalt

$$\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}z} = \left(\frac{2t_{\mathrm{H_2O}} - \beta}{2F}\right) \cdot i \cdot \left[\frac{D_{\mathrm{H_2O}}\lambda\rho_{\mathrm{tr}}X_{\mathrm{tr}}}{(1+s\lambda)^2} \cdot \frac{1}{a_{\mathrm{H_2O}}}\frac{\mathrm{d}a_{\mathrm{H_2O}}}{\mathrm{d}\lambda}\right]^{-1}. \tag{4.81}$$

Um eine Gleichung für die Wasseraktivität in der Form $a_{\mathrm{H_2O}} = a_{\mathrm{H_2O}}(\lambda)$ zu erhalten, wurde die Umkehrfunktion zu Gl. (4.51) mit der Software *Maple* numerisch zu

$$a_{\mathrm{H_2O}} = \frac{10^{-9}}{3} \cdot c - 0,3367 \cdot \frac{10^9}{c} + 0,3783 \tag{4.82}$$

berechnet. Der Parameter c ergibt sich dabei zu

$$\begin{aligned} c = \big(&-2,7373 \cdot 10^{27} + 9,5745 \cdot 10^{26} \cdot \lambda + 3 \cdot 10^8 \\ &\cdot\sqrt{(9,4710 \cdot 10^{37} - 5,8241 \cdot 10^{37} \cdot \lambda + 1,0186 \cdot 10^{37} \cdot \lambda^2)}\big)^{(1/3)}. \end{aligned} \tag{4.83}$$

Der Gradient der Wasseraktivität wird mit Gl. (4.51) zu

$$\frac{\mathrm{d}a_{\mathrm{H_2O}}}{\mathrm{d}\lambda} = \left(\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}a_{\mathrm{H_2O}}}\right)^{-1} = (10,8 - 32,0 \cdot a_{\mathrm{H_2O}} + 42,3 \cdot a_{\mathrm{H_2O}}^2)^{-1} \tag{4.84}$$

bestimmt.

Abbildung 4.17 zeigt die exakte Übereinstimmung von Gl. (4.51) und der beschriebenen Umkehrfunktion (Gl. (4.82), Gl. (4.83)). Zusätzlich ist der Verlauf bei Vernachlässigung von Aktivitätskoeffizienten nach dem Modell von Neubrand [82] eingezeichnet, um die deutliche Abweichung durch diese Vereinfachung aufzuzeigen.

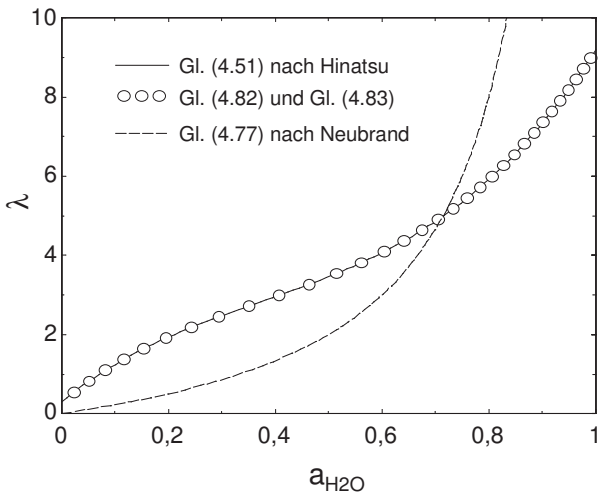

Abb. 4.17: Adsorptionsisotherme für 80 °C nach Gl. (4.51) und Umkehrfunktion nach Gl. (4.82) und Gl. (4.83)

Elektrisches Potenzial

Der thermoelektrische Term wird, wie bei allen bekannten PEM-Modellen, vernachlässigt, da er sehr gering ist. In den Arbeiten von Kjelstrup und Vie ([56][114]) wird er zwar analog zu Kap. 4.4.4 generell beschrieben, aber in die Modellrechnungen geht er nicht ein.

Wesentlicher ist, dass in vielen Modellen (z.B. [50] [61] [76] [102]) die wichtige elektroosmotische Kopplung zwar bei der Berechnung der Wasserstromdichte (Gl. (4.75)) berücksichtigt, bei der Berechnung des elektrischen Potenzials jedoch nicht beachtet wird.

Unter Berücksichtigung von Ohmscher Leitung und elektroosmotischem Kopplungseffekt ergibt sich der Gradient des elektrischen Potenzials aus Gl. (4.67) zu

$$\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\tilde{z}} = -\frac{t_{\mathrm{H_2O}}}{F}\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O,T}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} - \frac{i}{\kappa}. \tag{4.85}$$

Mit Gl. (4.79) und Gl. (4.80) und Koordinatentransformation auf die trockene Membran folgt daraus

$$\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}z} = -\frac{t_{\mathrm{H_2O}}}{F}\left(\frac{RT}{a_{\mathrm{H_2O}}}\cdot\frac{\mathrm{d}a_{\mathrm{H_2O}}}{\mathrm{d}\lambda}\cdot\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}z}\right) - \frac{i}{\kappa}(1+s\lambda). \tag{4.86}$$

Energiebilanz und Fouriersches Gesetz

Für die Energiebilanz in der Membran werden elektrische Dissipation, Fouriersche Wärmeleitung und der Enthalpietransport des Wassers berücksichtigt:

$$i \cdot \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\tilde{z}} - \frac{\mathrm{d}J_\mathrm{q}}{\mathrm{d}\tilde{z}} - J_{\mathrm{H_2O}} \frac{\mathrm{d}h_{\mathrm{H_2O}}}{\mathrm{d}\tilde{z}} = 0. \tag{4.87}$$

Mit dem Fourierschem Gesetz für die Wärmeleitung

$$J_\mathrm{q} = -\lambda_\mathrm{th} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tilde{z}} = -\lambda_\mathrm{th} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} \cdot \frac{1}{1+s\lambda} \tag{4.88}$$

und der für die auftretenden Temperaturdiffernezen zulässigen Annahme einer konstanten Wärmekapazität des Wassers ergibt sich dann

$$i \cdot \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}\tilde{z}} + \lambda_\mathrm{th} \frac{\mathrm{d}^2T}{\mathrm{d}\tilde{z}^2} - J_{\mathrm{H_2O}} \cdot c_{\mathrm{H_2O}} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\tilde{z}} = 0. \tag{4.89}$$

Nach der Koordinatentranformation auf die trockene Membran folgt daraus

$$\frac{\mathrm{d}^2T}{\mathrm{d}z^2} = \frac{(1+s\lambda)^2}{\lambda_\mathrm{th}} \left(J_{\mathrm{H_2O}} \cdot c_{\mathrm{H_2O}} \frac{1}{(1+s\lambda)} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} - i \cdot \frac{1}{(1+s\lambda)} \frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}z} \right). \tag{4.90}$$

Zusammenfassung

Die Gl. (4.81) - Gl. (4.90) können zu einem System linearer Differentialgleichungen zusammengefasst werden, mit dem sich die Verläufe des Wassergehalts, der Temperatur und des elektrischen Potenzials in der Membran berechnen lassen. Diese Feldgrößen werden zur Berechnung der thermodynamischen Kräfte nach Kapitel 5.3 benötigt.

Die Wasserstromdichte bleibt über die Grenze Anode/Membran konstant, die Temperatur und Wärmestromdichte am Abschnitt IV werden ebenso durch die Berechnungen zur Anodengrenzschicht vorgegeben.

Tabelle 4.5 gibt eine Zusammenfassung der Modellgrößen in der Membran und ihrer Bestimmungsgleichungen.

Variable	Beschreibung	Bestimmung
$i(z)$	el. Stromdichte	vorgegebener Parameter
$J_{\mathrm{H_2O}}(z)$	H_2O-Molstromdichte	Gl.(4.24)
$J_{\mathrm{q}}(z)$	Wärmestromdichte	Gl.(4.88)
$\lambda(z)$	Wassergehalt	Gl. (4.81) - Gl. (4.84)
$\phi(z)$	el. Potenzial	Gl. (4.81) - Gl. (4.90)
$T(z)$	Temperatur	Gl. (4.81) - Gl. (4.90)

Tabelle 4.5: Zusammenstellung der Variablen und ihrer Bestimmungsgleichungen für die Membran

4.4.8 Transportparameter

Die in den Transportgleichungen Gl. (4.81) - Gl. (4.90) eingehenden Größen $D_{\mathrm{H_2O}}$, $t_{\mathrm{H_2O}}$, κ und λ_{th} müssen anhand von Messdaten bestimmt werden. Für die thermische Leifähigkeit der Nafion®-Membran wurde nach [82] der konstante Wert $\lambda_{\mathrm{th}} = 0,43\ \mathrm{W/(m\,K)}$ angenommen. Er basiert auf einer Abschätzung für das Basispolymer Polytetrafluorethylen und einer Lösung von Schwefelsäure. Im Gegensatz dazu sind die anderen drei Größen zum Teil stark vom Wassergehalt der Membran abhängig.

Diffusionskoeffizient

Für den Diffusionskoeffizienten von Wasser in der Nafion®-Membran gibt es in der Literatur unterschiedliche Angaben, die zum Teil um mehrere Größenordnungen variieren. Während manche Angaben auf Messwerten beruhen, finden sich auch Autoren, die diesen Wert fitten, um ihre Modellrechnungen zur Gesamtzelle an experimentelle Ergebnisse anzupassen.

Zudem werden unterschiedliche Formen der Diffusionsgleichung verwendet, in denen als treibende Kraft für den Diffusionsstrom der Gradient des chemischen Potenzials, der Gradient der Wasserkonzentration oder der Gradient des Wassergehaltes eingesetzt wird. Die dazugehörigen Diffusionskoeffizienten lassen sich daher nicht ohne Weiteres miteinander vergleichen.

Motupally et al. [80] haben die Bestimmungsgleichungen für den Diffusionskoeffizienten dreier Forschergruppen miteinander verglichen und untersucht, welche Angabe die eigenen experimentellen Ergebnisse am besten wiedergibt.

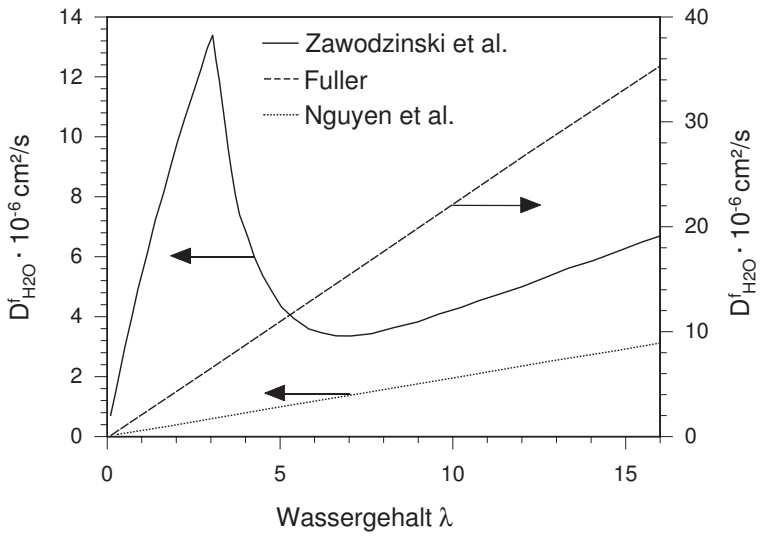

Abb. 4.18: Nach Motupally et al. [80]: Ficksche Diffusionskoeffizienten $D^{\mathrm{f}}_{\mathrm{H_2O}}$ für Wasser in Nafion® aus [130], [28] und [84].

Dazu wurden alle von den verschiedenen Autoren angegebenen Diffusionskoeffizienten auf Ficksche Diffusionskoeffizienten $D^{\mathrm{f}}_{\mathrm{H_2O}}$ umgerechnet, die als treibende Kraft den Konzentrationsgradienten des Wassers in der Membran verwenden.

In Abbildung 4.18 sind die verschiedenen Fickschen Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Membran eingetragen. Neben den unterschiedlichen qualitativen Verläufen sind auch Abweichungen um mehr als eine Größenordnung erkennbar.

Die Untersuchungen von Motupally et al. ergaben, dass die experimentellen Ergebnisse am besten mit den Werten nach Zawodzinski et al. [130] wiedergegeben werden konnten. Der auf den ersten Blick unplausibel erscheinende Verlauf mit einem ausgeprägtem Maximum von $D^{\mathrm{f}}_{\mathrm{H_2O}}$ bei $\lambda \approx 3$ kommt durch die Umrechnung auf einen Fickschen Diffusionskoeffizienten zustande und ist durch den Wendepunkt der Adsorptionsisotherme in diesem Bereich begründet. Der von Zawodzinski et al. angegebene Verlauf des Selbstdiffusionskoeffizient $D^{30}_{\mathrm{H_2O}}$, der analog zu Gl. (4.75) den diffusiven Wassertransport mit dem Gradienten des chemischen Potenzials verknüpft, ist in Abbildung 4.19 eingetragen. Er gilt für eine Temperatur von 30°C.

Die in dieser Arbeit verwendete Bestimmungsgleichung für den Diffusionskoeffizienten bei 30°C lautet

$$D^{30}_{\mathrm{H_2O}} = \frac{5}{1 + (4,47/\lambda)^{2,85}} \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m^2/s}. \tag{4.91}$$

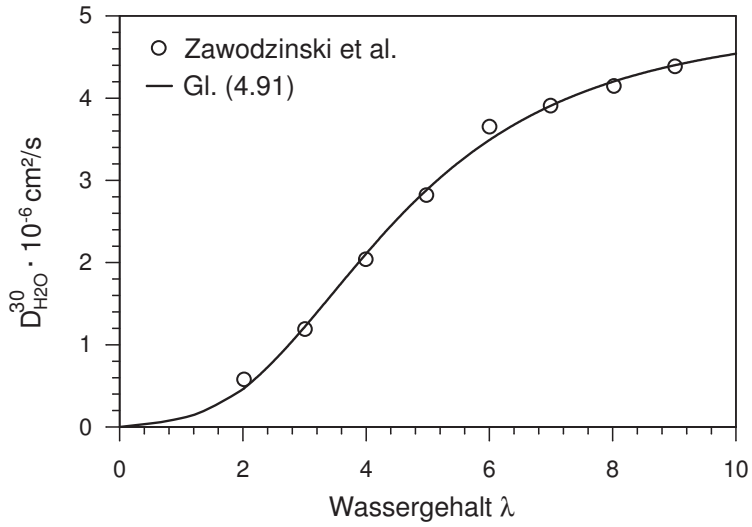

Abb. 4.19: Selbstdiffusionskoeffizient für 30°C nach Zawodzinski et al. [129] und Gl. (4.91).

Wie Abbildung 4.19 zeigt, gibt sie die Angaben aus [129] im relevanten Bereich des Wassergehaltes gut wieder. Die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit basiert auf Messungen von Yeo et al. [128] und erfolgt analog zu einem Arrhenius-Ansatz mit ([103])

$$D_{\mathrm{H_2O}} = D^{30}_{\mathrm{H_2O}} \cdot \exp\left[2416\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right]. \tag{4.92}$$

Transportzahl von Wasser

Die auch in neueren Arbeiten mit Abstand am häufigsten verwendete Bestimmungsgleichung für die Transportzahl von Wasser ist die empirische Korrelation von Springer et al. [103]. Danach besteht zwischen dem Wassergehalt der Membran und der Transportzahl der einfache lineare Zusammenhang

$$t_{\mathrm{H_2O}} = 2,5 \cdot \frac{\lambda}{22}. \tag{4.93}$$

Untersuchungen anderer Forschergruppen kommen zu unterschiedlichen Ergebnissen. In Abbildung 4.20 sind die $t_{\mathrm{H_2O}}$-Verläufe unterschiedlicher Literaturquellen über dem Wassergehalt aufgetragen. Während der von Okada et al. [86] angegebene Verlauf gut mit dem von Springer et al. übereinstimmt, weichen die Angaben der anderen Autoren zum Teil deutlich davon ab. Zawodzinski et al. [131] geben einen konstanten Wert von $t_{\mathrm{H_2O}} = 1$ an, während Fuller [29] von einem zunächst stark ansteigenden Verlauf ausgeht, der sich dann dem konstanten Wert von $t_{\mathrm{H_2O}} \approx 1,3$

annähert. Die von Meier et al. [75] angegebene Gleichung führt auf eine mit dem Wassergehalt steigende Transportzahl, die im gesamten, für eine Zelltemperatur von 80°C relevanten Bereich $0 < \lambda < 9$ (vergl. Kap. 4.4.3), über den Werten von Springer et al. liegt.

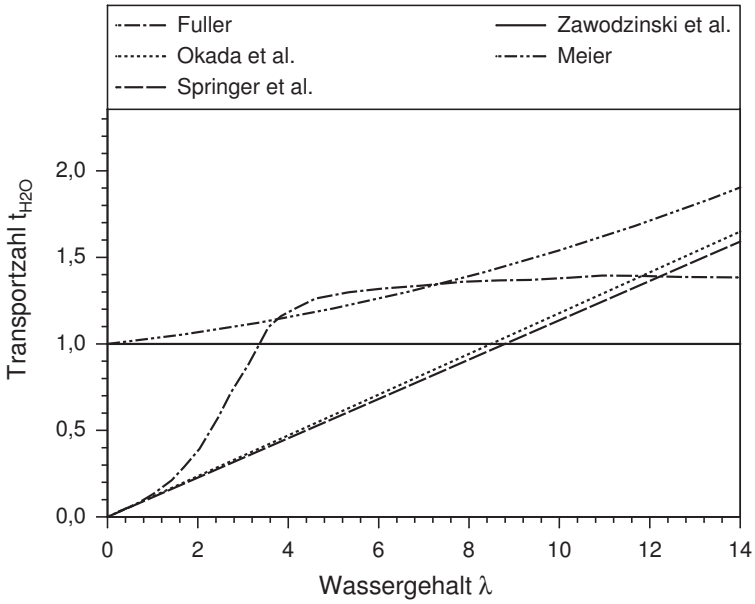

Abb. 4.20: Verlauf der Transportzahl t_{H_2O} in Abhängigkeit vom Wassergehalt λ nach verschiedenen Literaturangaben.

Die experimentelle Bestimmung der Transportzahl gestaltet sich schwierig, da sich Diffusion und elektroosmotischer Wassertransport gegenseitig stark beeinflussen. In dieser Arbeit wird die Springer-Korrelation verwendet, da sich sich zu einer Art Standard entwickelt hat [120] und die in dieser Arbeit verwendete Bestimmungsgleichung für den Diffusionskoeffizienten auf Angaben der gleichen Autorengruppe beruht.

Eine etwaige Temperaturabhängigkeit der Transportzahl wird in der Literatur nicht erwähnt und daher vernachlässigt.

Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der Nafion®-Membran ist stark vom Wassergehalt abhängig. Der Ladungstransport ist nur in einer befeuchteten Membran möglich, da das Polymer durch Wasseraufnahme aufquillt und die Sulfonsäuregruppen (SO_3^-) ionische Cluster bilden, in denen die solvatisierten Protonen wandern können. Im Betrieb verursachen lokale Austrocknungen daher auch erhebliche Leistungseinbußen.

In Abbildung 4.21 sind die Kennlinien der elektrischen Leitfähigkeit dargestellt, basierend auf Literaturangaben unterschiedlicher Autoren für eine Temperatur von 80 °C.

Die durch eigene Messreihen aufgestellte Korrelation von Meier [76] stimmt gut mit den Daten von Springer et al. [103] überein. Im Gegensatz dazu führen die deutlich geringeren Leitfähigkeitsangaben von Neubrand [82], die auch auch von Wöhr [125] verwendet werden, bei einer Simulation zu einem wesentlich höheren Spannungsabfall in der Membran.

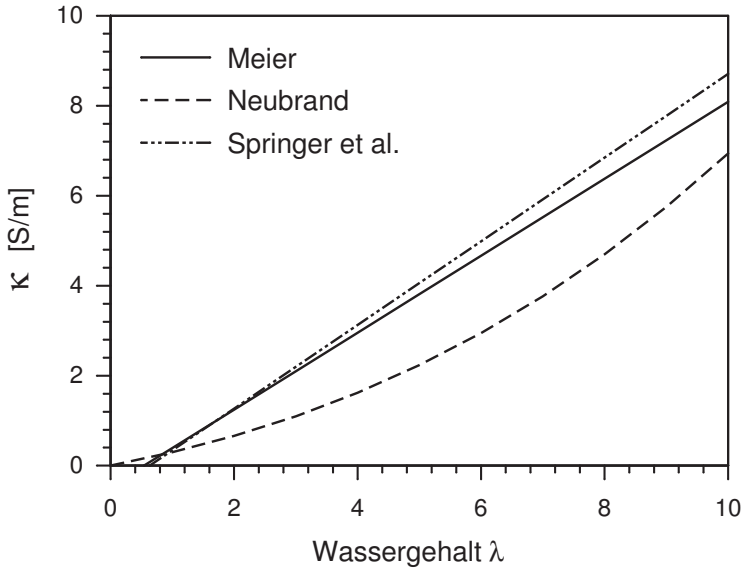

Abb. 4.21: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Nafion®-Membran vom Wassergehalt.

Die auch in dieser Arbeit verwendete Korrelation aus [103] lautet:

$$\kappa = (0,5139 \cdot \lambda - 0,326) \cdot \exp(1268 \cdot (\frac{1}{303} - \frac{1}{T})) \quad \text{S/m}. \tag{4.94}$$

Die Aktivierungsenergie in Gl. (4.94) basiert auf Messungen von Yeo und Eisenberg [128] und führt zu einer Temperaturabhängigkeit, die sehr gut mit den Daten von Fontanella et al. [26] übereinstimmt.

4.5 Gesamtmodell

In Kapitel 4.2 - 4.4 wurden die Gleichungen für die einzelnen Teilbereiche des eindimensionalen PEMFC-Modells aufgeführt. Die für das Gesamtmodell benötigten Vorgaben und Iterationsschritte werden in diesem Abschnitt dargestellt.

Neben der elektrischen Stromdichte und den äußeren Temperaturen muss die Zusammensetzung der zugeführten Gase vorgegeben werden. Wie bei einer realen Zelle wurde dabei berücksichtigt, dass die Gaskonzentrationen am Rand des Backings von denen im Zufuhrkanal abweichen und sich für verschiedene Lastfälle auch unterschiedlich einstellen.

4.5.1 Zufuhrkanäle

In Abbildung 4.22 sind die Zufuhrkanäle und die Ränder des 1-dimensionalen PEMFC-Modells dargestellt. Wie in [114] wird vereinfachend angenommen, dass in den Zuführungen homogene Gasmischungen vorliegen. Mit der Annahme, dass der befeuchtete Wasserstoff beim Eintritt in den Zufuhrkanal gesättigt ist, ergibt sich der molare Wassergehalt dort zu

$$x_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{A,ein}} = \frac{p_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{s}}}{p^{\mathrm{A}}}. \tag{4.95}$$

Der Sättigungsdampfdruck $p_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{s}}$ wird dabei mit Gl. (4.52) unter der Annahme ermittelt, dass die Temperatur im gesamten Zufuhrkanal konstant bei der vorgegebenen Temperatur $T(\mathrm{I})$ liegt.

Mit dem vorzugebenen stöchiometrischen Faktor $\nu_{\mathrm{H_2}} = J_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{A,ein}}/J_{\mathrm{H_2}}(\mathrm{I})$ wird die in den Zufuhrkanal eingeleitete Wasserstoffmenge auf die umgesetzte bezogen. Die einströmende Wassermenge wird durch die Beziehung

$$x_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{A,ein}} = \frac{J_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{A,ein}}}{J_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{A,ein}} + J_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{A,ein}}} \qquad \rightarrow \qquad J_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{A,ein}} = \frac{x_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{A,ein}} J_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{A,ein}}}{1 - x_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{A,ein}}} \tag{4.96}$$

ermittelt. Die Stoffstromdichten am Austritt aus dem Zufuhrkanal ergeben sich mit stöchiometrischen Überlegungen zu

$$J_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{A,aus}} = J_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{A,ein}} - J_{\mathrm{H_2}}(\mathrm{I}) \tag{4.97}$$

$$J_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{A,aus}} = J_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{A,ein}} - J_{\mathrm{H_2O}}(\mathrm{I}) \tag{4.98}$$

und der Wassermolanteil zu

$$x_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{A,aus}} = \frac{J_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{A,aus}}}{J_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{A,aus}} + J_{\mathrm{H_2}}^{\mathrm{A,aus}}}. \tag{4.99}$$

Analog zu Vie [114] wird der Wassergehalt am Backingrand schließlich durch das arithmetische Mittel

$$x_{\mathrm{H_2O}}(\mathrm{I}) = \frac{x_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{A,ein}} + x_{\mathrm{H_2O}}^{\mathrm{A,aus}}}{2} \tag{4.100}$$

ermittelt, aus dem sich dann auch der Partialdruck $p_{\mathrm{H_2O}}(\mathrm{I}) = x_{\mathrm{H_2O}}(\mathrm{I}) \cdot p^{\mathrm{A}}$ ergibt.

Für die Kathode ist ein analoger Vorgang zur Bestimmung der Gemischzusammensetzung am Abschnitt (VIII) möglich.

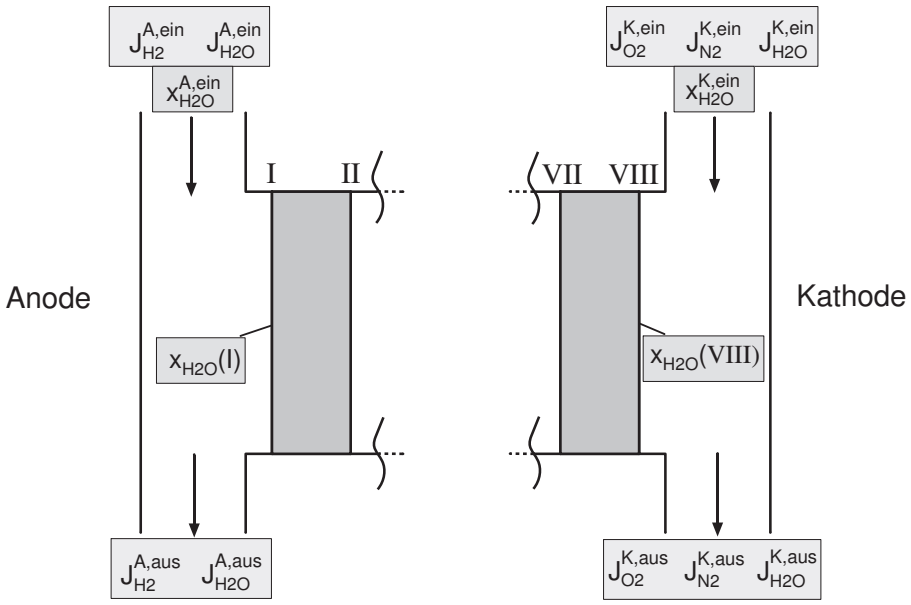

Abb. 4.22: Anoden- und kathodenseitige Zufuhrkanäle zur PEMFC.

Alternativ können die Partialdrücke der verschiedenen Komponenten an den Rändern der Backings auch direkt vorgegeben werden. Insbesondere auf der Kathodenseite ist dieses Vorgehen von Vorteil um reale Betriebsbedingungen abzubilden.

Um eine gute Befeuchtung der Zelle zu gewährleisten wird vorzugsweise ein Betriebszustand gewählt, bei dem an der Grenzschicht zur Membran möglichst eine gesättigte Gasphase vorliegt. Das als Reaktionsprodukt aus der elektrochemischen Umsetzung entstehende Wasser liegt in diesem Fall im flüssigen Zustand vor. Dies würde die Gasströmung in der Diffusionsschicht aber erheblich beeinträchtigen. Durch periodische Entlastung der Kathodenseite auf Umgebungsdruck, das sogenannte Purchen, wird daher normalerweise die Kathode vom flüssigen Wasser befreit und eine gute Sauerstoffzufuhr zur Reaktionsschicht gewährleistet. Da auf

die Problematik der Kathodenflutung in dieser Arbeit nicht eingegangen werden soll, kann p_{H_2O}(VIII) iterativ so bestimmt werden, dass die Membran kathodenseitig vollständig hydriert ist. Die Annahme einer vollständig hydrierten Membran auf Kathodenseite ist nach [5], [100] und [125] plausibel.

4.5.2 Fortran-Programm

Zur Lösung der Bilanz- und Transportgleichungen wurde in dieser Arbeit ein Programmcode in FORTRAN 95 entwickelt. Modular aufgebaut, erfolgen dabei die Berechnungen für die einzelnen Schichten in Unterprogrammen.

Zur Lösung der Differentialgleichungssysteme wurde auf das am Institut vorhandene Programmpaket *NAG Fortran 77 Library*[4] zurückgegriffen. Die darin enthaltenen Programmroutinen *D02PCV* und *D02PVF* ermöglichen die Lösung gewöhnlicher Differentialgleichungssysteme erster Ordnung mit dem Runge-Kutta-Verfahren.

Da in den Modellgleichungen (Kap. 4.2 - 4.4) auch Differentialgleichungen 2. Ordnung vorkommen, mussten diese durch Substitution zuvor in Systeme 1. Ordnung überführt werden.

Der Programmablauf ist vereinfachend in Abbildung 4.23 dargestellt. Die elektrische Stromdichte, die stöchiometrischen Verhältnisse im Zufuhrkanal sowie die Temperaturen und Drücke an den Backingrändern sind vorzugeben. Während dadurch auch die H_2- und O_2-Molstromdichten festgelegt sind, wird J_{H_2O} durch den Proportionalitätsfaktor β bestimmt, der für einen ersten Schleifendurchlauf geschätzt werden muss. Ebenso sind Iterationsstartwerte für die Wärmeströme J_q(I) und J_q(VIII) zu schätzen.

Anodenseitig werden dann die Temperatur-, Konzentrations- und Spannungsverläufe der einzelnen Teilbereiche inklusive der Membran (I-V) berechnet. Kathodenseitig erfolgt eine analoge Berechnung bis zur Membran (VIII-V).

Zur Berechnung der *arcsinh*-Funktion für die kathodische Überspannung nach Gl. (4.46) wird die NAG-Routine *s11abf* verwendet. Nach Vergleich der anoden- und kathodenseitig berechneten Werte für λ, T und J_q am Abschnitt V werden die Iterationswerte angepasst.

Die Iterationsschleifen sind dabei ineinander verschachtelt, d.h. zunächst wird ein passendes β berechnet, damit der Wassergehalt λ(V), von Abschnitt I und VIII aus berechnet, übereinstimmt. Dann wird der Wert für J_q(I) verändert und β erneut iterativ bestimmt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis anodenseitig

[4]Software der Firma NAG - The Numerical Algorithms Group

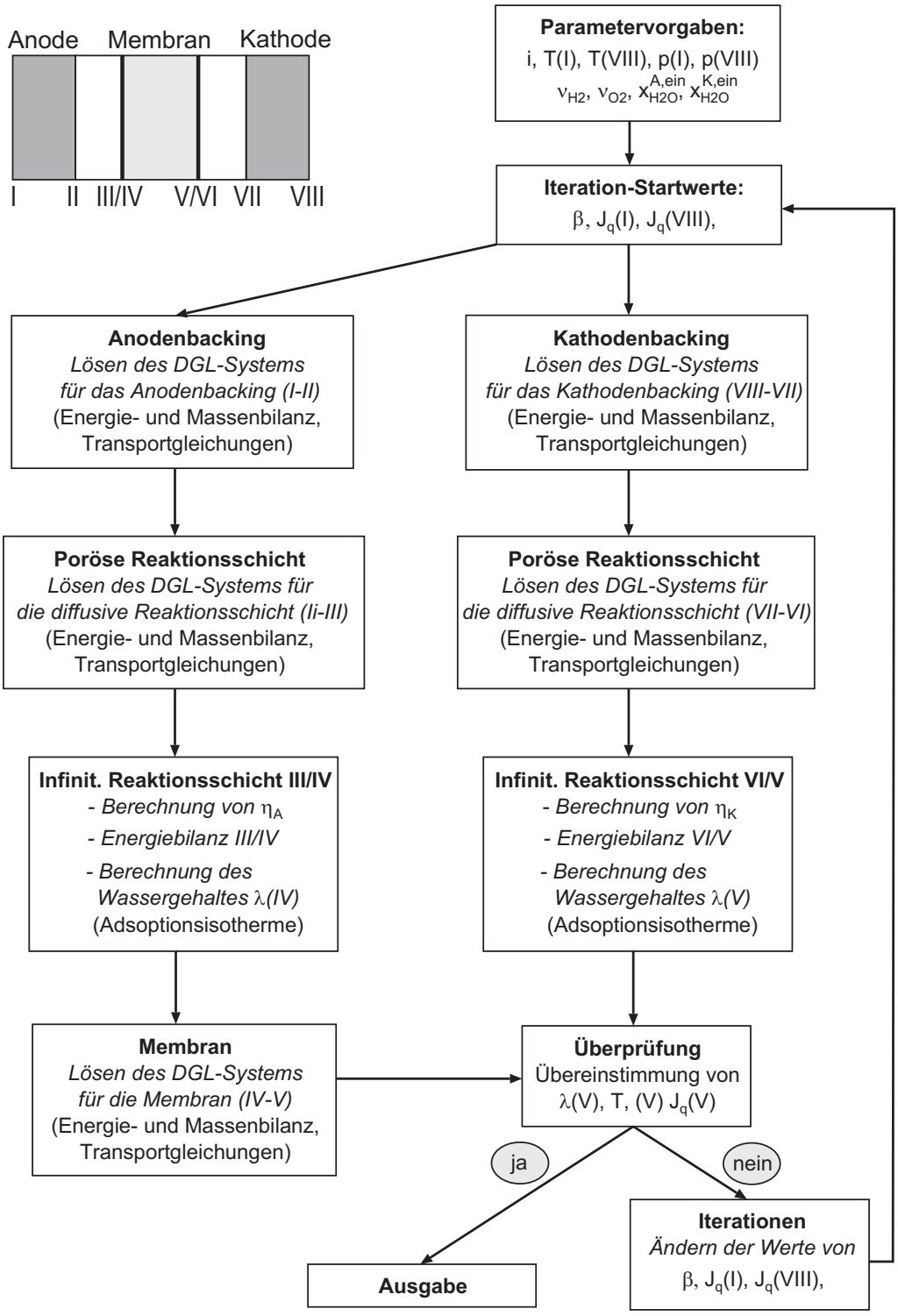

Abb. 4.23: Vereinfachtes Ablaufdiagramm des Fortran-Programms.

berechnete Werte für den Wassergehalt und die Temperatur am Abschnitt V mit den kathodenseitig berechneten Werten übereinstimmen.

In einer weiteren übergeordneten Iterationsschleife wird nun auch $J_{\mathrm{q}}(\mathrm{VIII})$ so angepasst, bis die anoden- und kathodenseitig berechneten Wärmeströme $J_{\mathrm{q}}(\mathrm{V})$ gleich sind.

Die Berechnung temperaturabhängiger Stoffwerte wie der dynamischen Viskosität (s. Anhang C) und des Dampfdruckes, die Aktivitätsbestimmung des Membranwassers und die rechnerische Abbildung der Adsorptionsisothermen wurden in Unterprogrammen durchgeführt.

5 Simulationsergebnisse

Die Effizienz der Energiewandlung in einer Brennstoffzelle wird am häufigsten durch die charakteristische Stromdichte/Spannungs-Kennlinie beschrieben. Wie in Kapitel 2.2.2 dargestellt, gibt sie die globalen Verluste wieder und dient als Vergleichskurve zu anderen Zellen. Dies liegt auch daran, dass die aufgetragenen Größen, elektrische Stromdichte und Spannung, messtechnisch leicht zu erfassen sind. Aus diesem Grund werden berechnete und experimentell ermittelte Stromdichte/Spannungs-Kennlinien auch in den meisten Fällen herangezogen, um ein Rechenmodell zu bewerten.

Diese Vorgehensweise kann in Frage gestellt werden, da in die berechnete Zellspannung die unterschiedlichen Transportmechanismen und -koeffizienten zusammen mit den variierenden Ansätzen für die Elektrodenkinetik eingehen und die vielfältigen Prozesse durch nur eine integrale Größe abgebildet werden. Zudem werden viele Berechnungsmodelle an experimentelle Daten angepasst, indem bestimmte Parameter wie zum Beispiel kathodische Austauschstromdichten gefitted werden. Mit dem teilweise um mehrere Größenordnungen vom physikalischen Wert abweichenden Parameter kann man dann eine relativ gute Übereinstimmung der Strom-Spannungs-Kennlinie erhalten. Im Extremfall wird die Stromdichte/Spannungs-Kennlinie durch eine einfache Gleichung mit drei anpassbaren Parametern wiedergegeben [63]. Experimentelle Daten lokaler Größen sind jedoch aufgrund kaum durchführbarer „in situ“-Messungen meist nicht verfügbar.

Die aus dem vorgestellten Modell resultierenden Stromdichte/Spannungs-Kennlinien werden trotz dieser Einschränkungen im folgenden Kapitel mit Literaturdaten verglichen. Zusätzlich wurde das hier verwendete Computerprogramm unter mehreren Aspekten auf Plausibilität hin überprüft. Mit den jeweiligen Randwerten wurde die Erfüllung der Energie- und Massenbilanzen in den einzelnen Schichten des PEMFC-Modells kontrolliert.

Für das programmierte Berechnungsmodell zur Mehrkomponentenströmung durch die porösen Diffusionsschichten wurden Extremfälle betrachtet. Neben der Gültigkeit des Grahamschen Gesetzes für isobare Diffusion (siehe Kap. 4.2.1) wurde auch der nahezu vollständige Beitrag der Knudsen-Diffusion zum Stofftransport für sehr kleine Porendurchmesser nachvollzogen. Für einen hypothetischen Reinstoff und große

Porendurchmesser ergaben die Simulationsergebnisse folgerichtig die Lösung der rein konvektiven Transportgleichung.

5.1 Stromdichte/Spannungs-Kennlinie

In Abbildung 5.1 sind die von Meier [76] angegebenen experimentellen Daten einer H_2/O_2-PEMFC dargestellt. Der Wasserstoff wurde dabei im sogenannten „dead end“- Betrieb zugeführt. Die für gleiche Randbedingungen mit dem in dieser Arbeit vorgestellten Programm berechneten Simulationsergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 5.1 eingetragen. Die Simulationen wurden, wie in Kapitel 4.5.1 beschrieben, unter Annahme einer gesättigten Gasphase an der Kathodengrenzschicht durchgeführt.

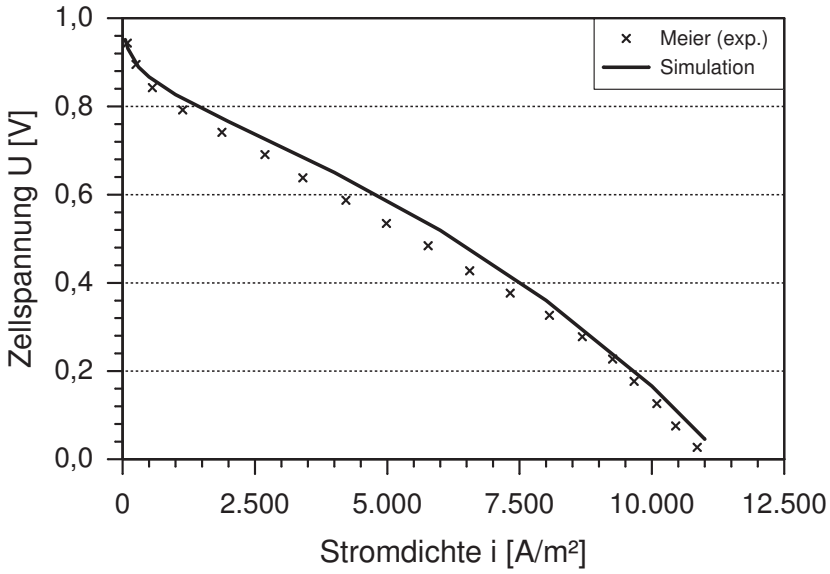

Abb. 5.1: Vergleich der simulierten U/i-Kennlinie mit Messdaten aus [76]. H_2/O_2-Betrieb, Nafion® 117, T=80°C, $p_A = p_K = 2$ bar, λ_{H_2}=1.

Die berechneten Zellspannungen stimmen gut mit den Messdaten überein. Im mittleren Stromdichtebereich liegt die berechnete Zellspannung um maximal 10 % über den Messwerten.

Im Regelfall erfolgt die Sauerstoffversorgung in einer PEMFC durch Luftzufuhr. Die für einen solchen Betriebszustand simulierte U/I-Kennlinie wird in Abbildung 5.2 mit Berechnungen von Meier [76] verglichen. Beide Simulationen zeigen ein vergleichbares Lastverhalten und die absoluten Abweichungen der Zellspannungen liegen unter 0,09 V.

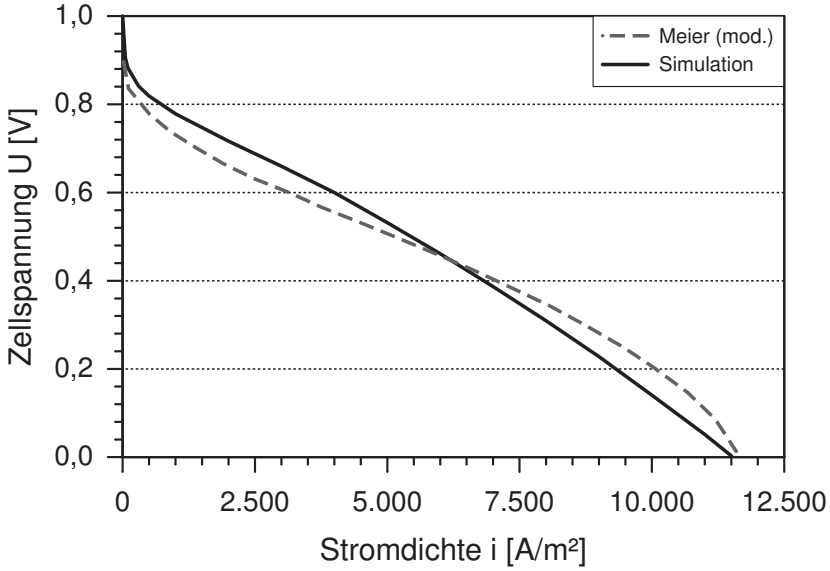

Abb. 5.2: Vergleich der simulierten U/i-Kennlinie mit theoretischen Ergebnissen aus [76]. H_2/Luft-Betrieb, Nafion® 117, T=80°C, $p_A = p_K = 2$ bar, λ_{H_2} =1,5.

Im Bereich hoher elektrischer Stromdichten führt dies jedoch zu einer hohen relativen Abweichung. Für niedrige Stromdichten berechnet Meier höhere Kathodenüberspannungen, die dort maßgeblich zur Reduzierung der Zellspannung beitragen.

Im Bereich mittlerer Stromdichten, der hauptsächlich durch den Ohmschen Spannungsabfall in der Membran beschrieben wird, fällt die Kurve aus [76] nicht so steil ab, wie in dieser Arbeit berechnet. Hauptgrund hierfür ist, dass Meier die Adsorptionsisotherme von Springer verwendet, die hohe Wassergehalte der Membran von bis zu $\lambda = 14$ zulässt. Sie ist aber nur für 30 °C gültig (siehe Kap. 4.4.3 und Abb. 4.14). Die im Gegensatz dazu bei 80 °C gültige Adsorptionsisotherme von Hinatsu, die der Simulation dieser Arbeit zugrunde liegt, führt zu einem maximalen Wassergehalt von $\lambda \approx 9$. Dies bedingt eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit, die sich in einem entsprechenden Kurvengefälle wiederfindet.

Als Randbedingungen wurden die Drücke und Temperaturen

$$p(\mathrm{I}) = p(\mathrm{VIII}) = 2\,\mathrm{bar}, \tag{5.1}$$

$$T(\mathrm{I}) = T(\mathrm{VIII}) = 80\,^{\circ}\mathrm{C}, \tag{5.2}$$

sowie die Wasserstoffzufuhr mit $\nu_{H_2} = 1,5$ vorgegeben. Sie gelten mit den in Tabelle 5.1 zusammengefassten weiteren Parametern für die in Abbildung 5.2 und im Folgenden aufgeführten Simulationsergebnisse.

Diffusionsschicht (Backing)			
Bezeichnung	Parameter	Wert	Quelle
Dicke	d	$180 \cdot 10^{-6}$ m	[100] [125]
eff. Porenradius	r_p	$10 \cdot 10^{-6}$ m	[76] [125]
Porosität	ϵ	0,4	[76] [125]
Tortuosität	τ	2,6	[76] [125]
Wärmeleitfähigkeit	λ_th	15,6 W/m K	[68] [125]
spez. el. Widerstand	r_el	$5 \cdot 10^{-3}$ Ω m	[125]
Poröse Reaktionsschicht			
Bezeichnung	Parameter	Wert	Quelle
Dicke	d	$10 \cdot 10^{-6}$ m	[100] [76]
eff. Porenradius	r_p	$50 \cdot 10^{-9}$ m	[76] [125]
Porosität	ϵ	0,07	[125]
Tortuosität	τ	5	[125]
Wärmeleitfähigkeit	λ_th	Gl. (4.42)	-
spez. el. Widerstand	r_el	Gl. (4.43)	-
Anodenelektrode			
Bezeichnung	Parameter	Wert	Quelle
Referenz-Austauschstromdichte	i_0^ref	8 A/m^2	[76]
Referenzpartialdruck	$p_{\mathrm{H_2}}^\mathrm{ref}$	1 bar	[76]
Oberflächenvergrößerungsfaktor	f_v	200	[76]
molare Reaktionsentropie	$\Delta^\mathrm{r} s$	-130,68 J/mol K	[4]
Kathodenelektrode			
Bezeichnung	Parameter	Wert	Quelle
Referenz-Austauschstromdichte	i_0^ref	$1,44 \cdot 10^{-4}$ A/m^2	[90]
Referenzpartialdruck	$p_{\mathrm{O_2}}^\mathrm{ref}$	1,1 atm = 1,11458 bar	[90]
Oberflächenvergrößerungsfaktor	f_v	200	[76]
molare Reaktionsentropie	$\Delta^\mathrm{r} s$	-65,32 J/mol K	[4]
Membran			
Bezeichnung	Parameter	Wert	Quelle
Dicke (trocken)	d	$175 \cdot 10^{-6}$ m	[103] [76]
Ionentauscherkapazität (trocken)	X_tr	0,909 mmol/g	[103] [82]
Dichte (trocken)	ρ_tr	2050 kg/m^3	[82]
Wärmeleitfähigkeit	λ_th	0,43 W/m K	[82]
Quellungsfaktor	s	0,0123	[103] [82]

Tabelle 5.1: Standardparameter für die Simulationsrechnungen.

5.2 Lokale Feldgrößen

5.2.1 Membran-Wassergehalt

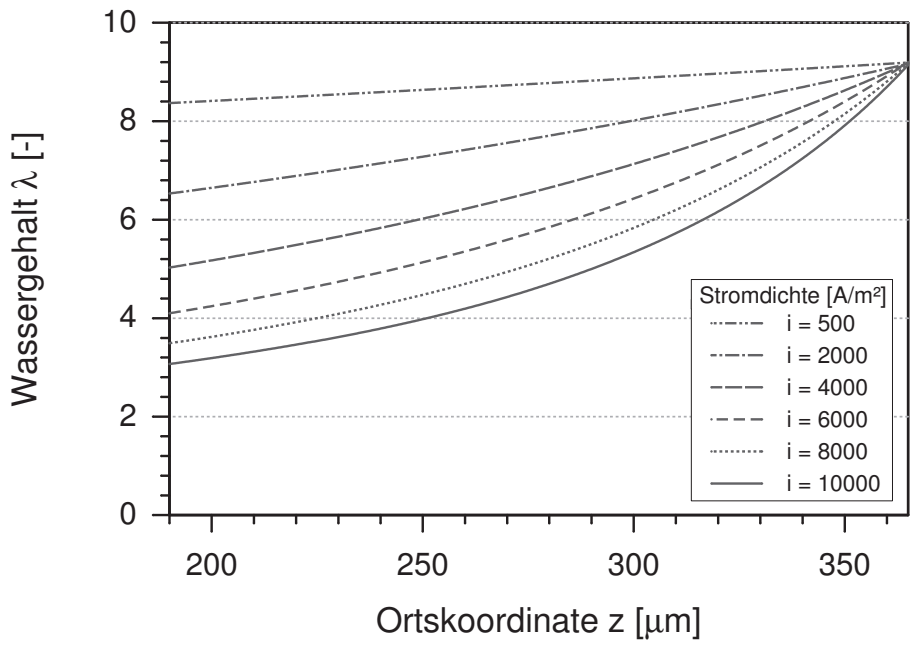

Abb. 5.3: Wassergehalt in der Nafion®-Membran für verschiedene Stromdichten.

Dem Wassergehalt der Nafion®-Membran kommt eine eine zentrale Bedeutung zu, da die elektrische Leitfähigkeit eng an ihn gekoppelt ist. Eine lokale Austrocknung der Membran führt daher zu relativ hohen Leistungseinbußen. In Abbildung 5.3 ist der simulierte Wassergehalt über der Membrankoordinate für verschiedene Stromdichten abgebildet. In dieser und den folgenden Abbildungen wird dabei immer die auf die trockene Membran bezogene Ortskoordinate z dargestellt, wobei die Anode linksseitig angeordnet ist.

Da an der Kathodenelektrode eine mit Wasser gesättigte Gasphase vorliegt, nimmt der Wassergehalt dort bei $T \approx 80\,°\mathrm{C}$ Werte von $\lambda \approx 9$ an (siehe Abb. 4.14). Bei sehr geringen Stromdichten liegt der Wassergehalt auf der Anodenseite nur geringfügig darunter. Er fällt jedoch mit zunehmender Stromdichte stark ab. Der konvexe Kurvenverlauf bedingt dabei eine Austrocknung in einem relativ weiten Bereich der Membran. Zu qualitativ gleichen Ergebnissen kommen unter anderem auch die Arbeiten von Hu et al. [51], Meier [76], Okada et al. [86][87] und Springer et al. [103]. Die Mehrzahl der Autoren verwendet allerdings die nur für 30 °C geltene Adsorptionsiso-

therme von Springer und berechnet so höhere Wassergehalte auf der Kathodenseite (siehe Kapitel 4.4.3).

Vie kommt dagegen in [114] unter Annahme konstanter Tranportzahlen und Diffusionskoeffizienten auf einen linearen Verlauf. Die auf einem D'Arcy-Ansatz basierenden Berechnungen von Eikerling [23][24] führen sogar zu einem konkaven Verlauf des Wassergehaltes, wodurch es nur in einem schmalen Bereich nahe der Anode zu Austrocknungserscheinungen kommt. Messungen von Büchi et al. [17] unterstützen dieses Ergebnis. Sie untersuchten den Spannungsabfall in einem Stapel mehrerer dünner Membranen und maßen lediglich in dem an die Anode grenzenden Bereich eine signifikante Erhöhung des Ohmschen Widerstandes.

Nach Meier [76] könnte dieses Ergebnis allerdings durch die Nichtbeachtung der Leitfähigkeitserhöhung durch Joule'sche Wärmeerzeugung verfälscht sein. Desweiteren ist ungeklärt, ob sich das Verhalten einer dickeren Membran durch ein Stapel einzelner, dünnerer Membranen wiedergeben lässt.

Messtechnisch einfacher zu bestimmen ist der Gesamtwasserstrom, der durch die Membran transportiert wird. Experimentelle Ergebnisse für den relativen Wassertransport von Springer [103] und von Janssen et al. [53] ergaben $\beta \approx 0,4$ für eine Stromdichte von $i = 5000$ A/m^2.

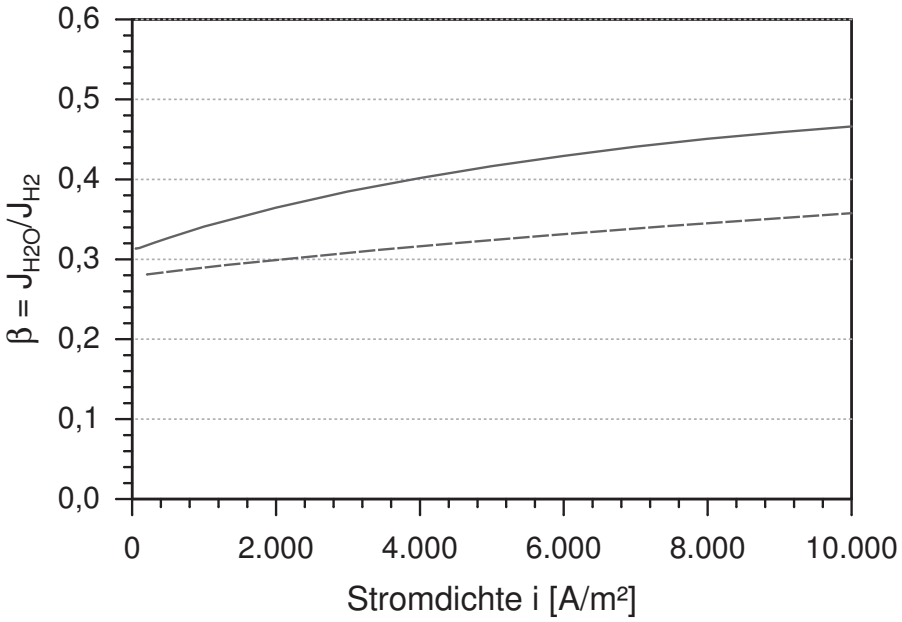

Abb. 5.4: Relativer Wassertransport für verschiedene Stromdichten. Legende: (——) Simulation diese Arbeit; (– – –) Simulation Meier [76]

Dies stimmt gut mit den in Abbildung 5.4 dargestellten Simulationsergebnissen überein. Die berechneten Ergebnisse aus [76], die ebenfalls abgebildet sind, zeigen einen qualitativ ähnlichen Verlauf, liegen jedoch im gesamten Stromdichtebereich unter den Simulationsergebnissen dieser Arbeit.

5.2.2 Elektrisches Potenzial

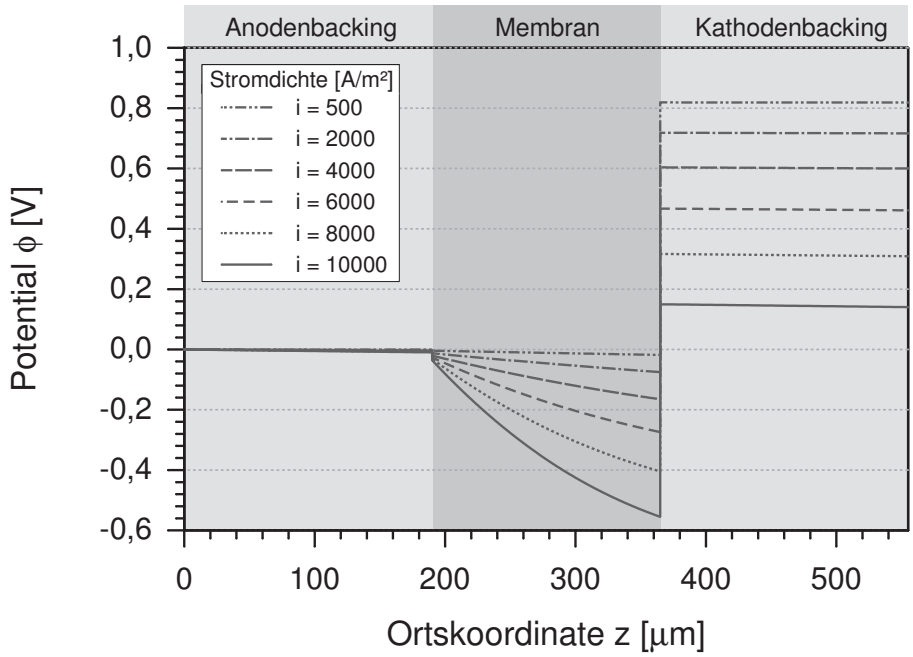

Abb. 5.5: Potenzialverlauf in der PEMFC für verschiedene Stromdichten.

In Abbildung 5.5 sind die simulierten Potenzialverläufe in der Zelle für verschiedene Stromdichten dargestellt. Der Potenzialwert am Beginn des Anodenbackings wurde willkürlich gleich Null gesetzt. Dadurch entspricht der Potenzialwert am Ende der Modellgeometrie ($z = 555\,\mu\text{m}$) der Zellspannung U.

Analog zu Abb. (5.2) wird die deutliche Abnahme der Zellspannung bei steigenden Stromdichten erkennbar. Grund dafür ist insbesondere der steigende Potenzialabfall in der Membran aufgrund Ohmscher Verluste.

Bei einem hypothetisch gleichbleibenden spezifischen Ohmschen Membranwiderstand würde der Spannungsverlust proportional zur Stromdichte steigen. Aufgrund der in Kapitel 5.2.1 beschriebenen Austrocknungserscheinungen und der damit verbundenen Leitfähigkeitsminderung steigt er sogar überproportional an. Da die Membran auf der Anodenseite austrocknet, fällt das elektrische Potenzial in diesem Be-

reich stärker ab, als in Kathodennähe. Dies ist insbesondere bei hohen Stromdichten gut zu erkennen.

Deutlich wird aus Abblidung 5.5 auch, dass die Ohmschen Verluste in den Diffusionsschichten vernachlässigbar gering sind. In Abbildung 5.6 ist der auftretende Spannungsverlust für diesen Bereich noch einmal mit skalierten Achsen dargestellt.

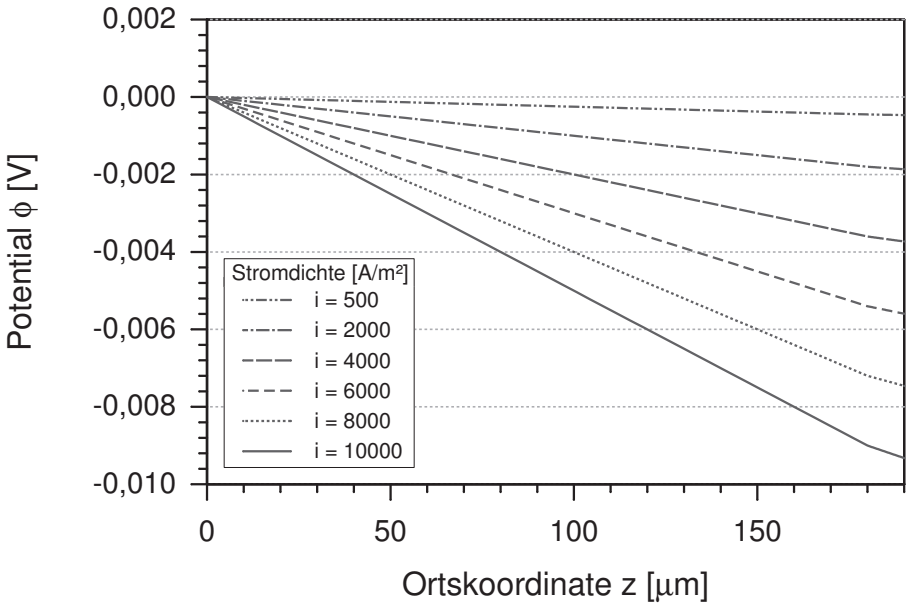

Abb. 5.6: Potenzialverlauf in der Anoden - Diffusionsschicht.

Der konstante spezifische Ohmsche Widerstand bedingt ein linearen Potenzialabfall. Im porösen Bereich der Reaktionsschicht ($z = 180 - 190\,\mu\text{m}$) ist dieser geringer, da aufgrund der dichteren Struktur die Leitfähigkeit steigt (siehe Gl. (4.43)). Aufgrund der insgesamt sehr guten elektrischen Leitfähigkeit des Kohlefließes, beträgt der Spannungsabfall auch bei hohen Stromdichten nicht mehr als 0,01 Volt. Gleiche Material- und Geometrieparameter führen zu analogen Verlusten in der kathodenseitigen Diffusionsschicht.

Überspannungen

In Abbildung 5.7 sind die berechneten Elektrodenüberspannungen über der Stromdichte eingetragen. Der typische und mit Ergebnissen aus [76] gut übereinstimmende Verlauf der Kathodenüberspannung zeigt, dass schon bei sehr geringen Strömen relativ große Verluste auftreten. Diese steigen mit zunehmender Stromdichte an, wobei der Anstieg immer geringer ausfällt.

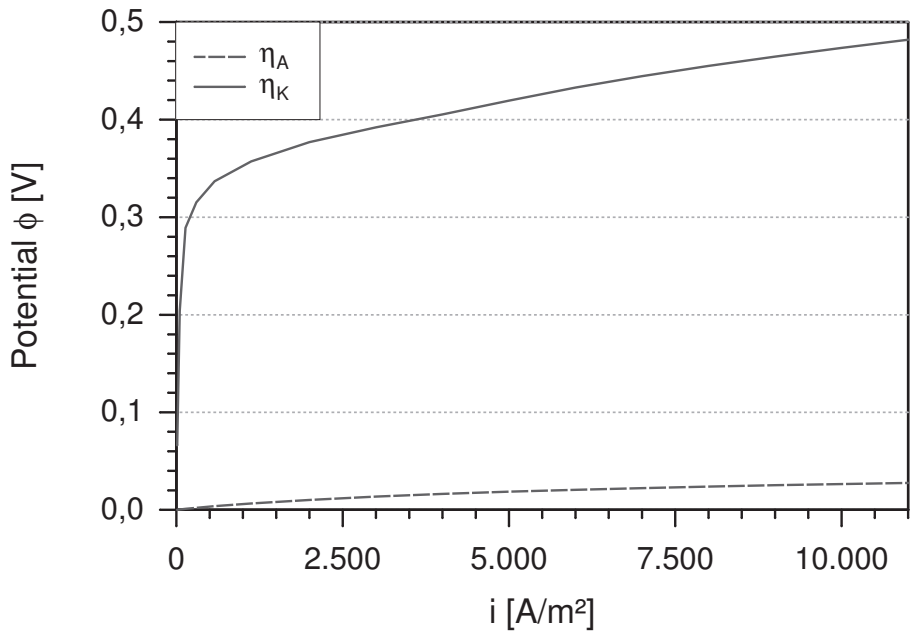

Abb. 5.7: Anodische und kathodische Überspannungen in Abhängigkeit von der Stromdichte.

Im Bereich üblicher Betriebszustände (i = 5000-8000 A/m^2), die nach Abbildung 5.2 für eine optimale Leistungsausbeute benötigt werden, liegen die kathodischen Durchtrittsverluste jedoch immer über 0,4 Volt.

Im Gegensatz dazu trägt die anodische Überspannung erwartungsgemäß nur gering zu den Zellverlusten bei. Die Durchtrittsverluste dort liegen im gesamten Stromdichtebereich unter 6% vom kathodischen Wert. Die in der Literatur zur PEMFC-Modellierung oftmals übliche Vernachlässigung von η_A ist daher durchaus berechtigt. In dieser Arbeit werden die Überspannungen positiv definiert, da auch die el. Stromdichte an beiden Elektroden positiv definiert ist. Sowohl η_A als auch η_K führen jedoch zu einer Verringerung der Zellspannung im Verleich zum reversiblen Fall.

5.2.3 Temperatur

Das in dieser Arbeit verwendete Modell basiert auf der Annahme, dass die äußeren Temperaturen der Zelle konstant gehalten werden, da Laboreinzelzellen in der Regel so betrieben werden. Durch die Irreversibilitäten in der Zelle, wie z.B. Ohmsche Verluste und Elektrodenüberspannungen, kommt es zu Wärmefreisetzungen, die eine Temperaturerhöhung im Zellinneren verursachen.

In Abbildung 5.8 ist der simulierte Temperaturverlauf in der Zelle für verschie-

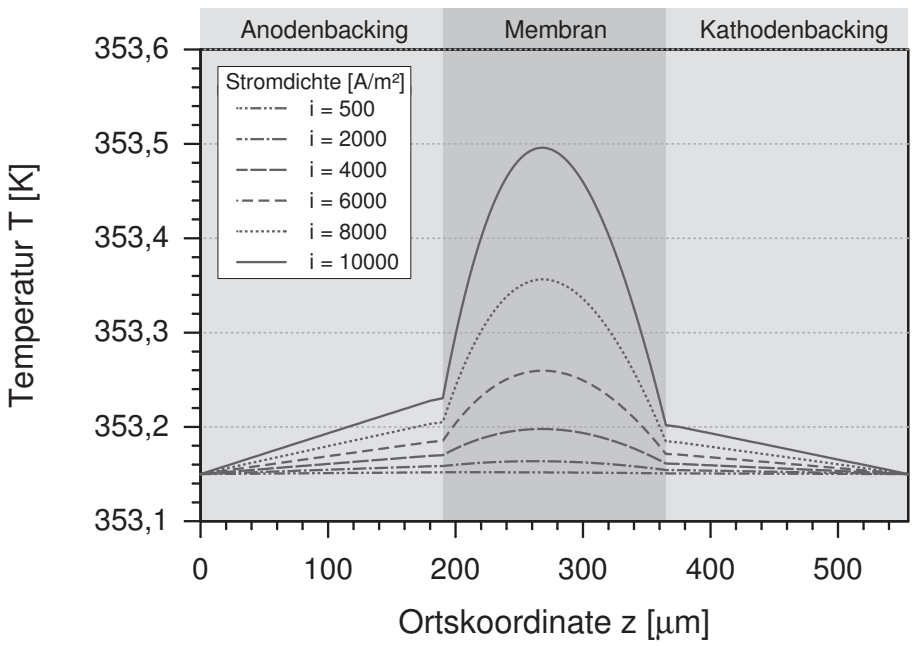

Abb. 5.8: Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Stromdichte.

dene Stromdichten dargestellt. Erwartungsgemäß verhält sich die Zelle bei niedrigen Stromdichten aufgrund geringer Wärmefreisetzung nahezu isotherm. Bei hohen Stromdichten steigt die Temperatur in den Diffusionsschichten zunächst linear an. Der etwas geringere Temperaturanstieg in der porösen Reaktionsschicht, zurückführbar auf die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit nach Gl. (4.42), ist in dieser Darstellung nicht erkennbar.

Im mittleren Bereich der Membran nimmt die Temperatur dann einen Maximalwert an, der für $i = 10000$ A/m^2 um ca. 0,35 K über den Randwerten liegt. Das Temperaturmaximum ist dabei von der Membranmitte etwas zur Anode hin verschoben. Grund dafür sind unter anderem die höheren Joule'schen Verluste in diesem Bereich, in dem die Leitfähigkeit aufgrund niedriger Membranwassergehalte absinkt (siehe Kap. 5.2.1).

Zudem liegt auch die Temperatur in der anodischen Reaktionsschicht etwas über der auf Kathodenseite. Dieses erscheint zunächst unplausibel, da die elektrochemischen Irreversibilitäten zu großen Kathodenenüberspannungen führen und diese Verlustleistung in Wärme umgesetzt wird.

Demgegenüber stehen jedoch die höhere Reaktionswärme und die Kondensationswärme auf der Anodenseite. Nach Gl. (4.45) bzw. Gl. (4.47) bestehen die Wärmestromquellterme in der Reaktionsschicht aus einem reversiblen und einem irreversi-

blen Anteil:

$$J_{\mathrm{q}}^{*} = \underbrace{T \cdot (-\Delta^{\mathrm{r}} s) J_{\mathrm{H_2/O_2}} \pm \Delta^{\mathrm{v}} h \cdot J_{\mathrm{H_2O}}}_{\text{reversibel}} + \underbrace{\eta_{\mathrm{A/K}} \cdot i}_{\text{irreversibel}} . \tag{5.3}$$

Da der reversible Anteil in der Anodenreaktionsschicht wesentlich höher ist, bzw. er in der Kathodengrenzschicht sogar negative Werte annimmt ist der Gesamtwärmequellterm anodenseitig größer. Für eine Stromdichte von $i = 8000$ A/m^2 ist dies exemplarisch in Tab. 5.2 dargestellt.

Messergebnisse von Vie [114] unterstützen die Simulationsrechnungen. Mit in die Reaktionsschicht eingebrachten Thermoelementen erhielt er leicht höhere Temperaturwerte auf der Anodenseite.

Insgesamt sind die Temperaturerhöhungen in der Zelle moderat und die meisten Modelle setzen unter Vernachlässigung einer Energiebilanz ein isothermes Verhalten voraus. Wie Wang [118] feststellt, werden die reversiblen Wärmequellterme auch in vielen Simulationen, die eine thermische Modellierung einbinden, fälschlicherweise nicht beachtet.

	$i = 8000$ A/m^2	
	Anode	Kathode
η	0,0239 V	0,4552 V
$J^{*}_{\mathrm{q,rev}}$	2691 W/m^2	-2023 W/m^2
$J^{*}_{\mathrm{q,irr}}$	191 W/m^2	3642 W/m^2
J^{*}_{q}	2882 W/m^2	1619 W/m^2

Tabelle 5.2: Wärmequellen in den Reaktionsschichten

5.2.4 Partialdrücke in den Diffusionsschichten

Anode

Mit dem Dusty-Gas-Modell (Kap. 4.2.1) wurden die Partialdruckverläufe in den Diffusionsschichten modelliert. Ausgehend von einem Anodendruck $p_{\mathrm{A}} = 2$ bar in den Zufuhrkanälen ist der Verlauf des Gesamtdruckes im Anodenbacking und der porösen Reaktionsschicht in Abb. 5.9 a) dargestellt. Da der Gesamtdruck im Backing ($0\,\mu\mathrm{m} < z < 180\,\mu\mathrm{m}$) nahezu konstant bleibt, wurde der Abzissenbereich hinsichtlich einer besseren Darstellbarkeit angepasst.

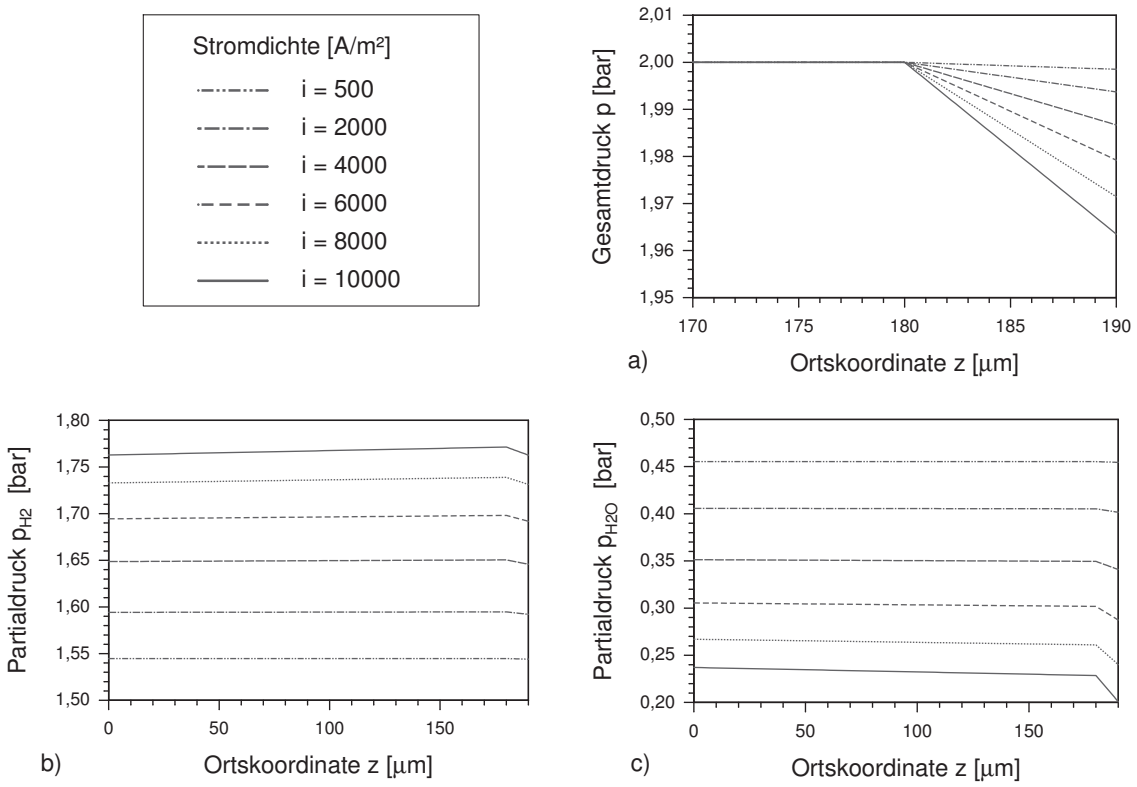

Abb. 5.9: Druckverläufe im Anodenbacking und der porösen Reaktionsschicht in Abhängigkeit von der Stromdichte.

Die relativ hohe Porosität des Backings führt in diesem Bereich zu einem maximalen Druckabfall von unter 0,02 mbar für eine Stromdichte von 10000 A/m^2 der in der Abbildung nicht erkennbar ist. Die Gründe für dieses annähernd isobare Verhalten stellen neben den großen Porenradien und der geringen Backingdichte auch die relativ kleinen Molstromdichten ($J_{\mathrm{H_2}} = 0,052$ mol/m^{2}s, $J_{\mathrm{H_2O}} = 0,024$ mol/m^{2}s für $i = 10000$ A/m^2).

Im Bereich der porösen Reaktionsschicht ($180\,\mu\mathrm{m} < z < 190\,\mu\mathrm{m}$) fällt der Gesamtdruck nach Abb. 5.9 a) dagegen sichtbar ab. Dies ist auf die dichtere Porenstruktur in diesem Bereich zurückzuführen. Mit steigender Stromdichte und den damit einhergehenden größeren Stoffstromdichten wächst auch der Druckabfall an. Er beträgt aber auch für hohe Stromdichten weniger als 2% und die Annahme isobarer Strömung, die in den meisten PEMFC-Modellen in der Literatur getroffen wird, ist gerechtfertigt.

Die berechneten H_2- und H_2O-Partialdruckverläufe sind in Abb. 5.9 b) und c) dargestellt. Im Backingbereich bleiben die Partialdrücke nahezu konstant und fallen

dann insbesondere bei hohen Stromdichten in der porösen Reaktionsschicht etwas ab.

Während der Wasserpartialdruck auch in der vorderen Diffusionsschicht leicht abfällt, steigt p_{H_2} dort sogar etwas an. Eine solche H_2-Anreicherung wird auch in [56] und [103] beschrieben und ergibt sich auch in allen isobaren Modellen. Insgesamt fallen die Konzentrationsänderungen nur bei hohen Stromdichten ins Gewicht.

Die Modellierung des Zufuhrkanals mit stöchiometrischer H_2-Zufuhr führt bei hohen Stromdichten zu insgesamt höheren Wasserstoffpartialdrücken. Dementsprechend sinkt p_{H_2O} mit steigendem i, was die in Kap. 5.2.1 beschriebene Austrocknung des anodenseitigen Membranbereichs aufgrund der Zunahme des relativen Wassertransports bewirkt.

Kathode

In Abbildung 5.10 sind die Druckverläufe in der kathodenseitigen Diffusions- und Reaktionsschicht abgebildet. Die Membran ist jeweils linksseitig, der Luftzufuhrkanal rechtsseitig angeordnet. Der Gesamtdruck bleibt auch hier im Backing ($375\,\mu m < z < 555\,\mu m$) nahezu konstant, weshalb in Abb. 5.10 a) nur ein Teilbereich dargestellt wird.

Im Bereich der porösen Reaktionsschicht ($365\,\mu m < z < 375\,\mu m$) kommt es aufgrund der dichteren Porenstruktur zu einem leichten Druckanstieg zur Membran hin, da im Gegensatz zur Anode der Gesamtmaterialstrom in Richtung des Druckgefälles von der Membran wegführt.

Der Sauerstoff muss jedoch vom Zufuhrkanal zum Reaktionsort an der Membrangrenze gelangen. Auf dem Strömungsweg dorthin fällt der Sauerstoffpartialdruck daher ab, wobei der Druckgradient in der porösen Reaktionsschicht wiederum besonders steil ist. Bei hohen Stromdichten sinkt die O_2-Konzentration erheblich, so sinkt p_{O_2} bei $i = 10000\ A/m^2$ von 0,38 bar im Zufuhrkanal auf 0,23 bar an der Reaktionsgrenzschicht ab. Diese Konzentrationsabnahme führt mit Gl. (2.77) zu sinkenden Austauschstromdichten und somit zu erhöhten Elektrodenüberspannungen.

Der O_2-Partialdruck am Backingrand erhöht sich mit steigender Stromdichte, da der Wasserpartialdruck nach Abb. 5.10 b) dann dort abfällt. Letzteres ist notwendig, weil der negative Gradient von p_{H_2O} mit zunehmender Stromdichte betragsmäßig steigen muss, um die Abfuhr einer erhöhten Wassermenge zu gewährleisten und der Wassergehalt membranseitig für einen gerade vollständig hydrierten Zustand

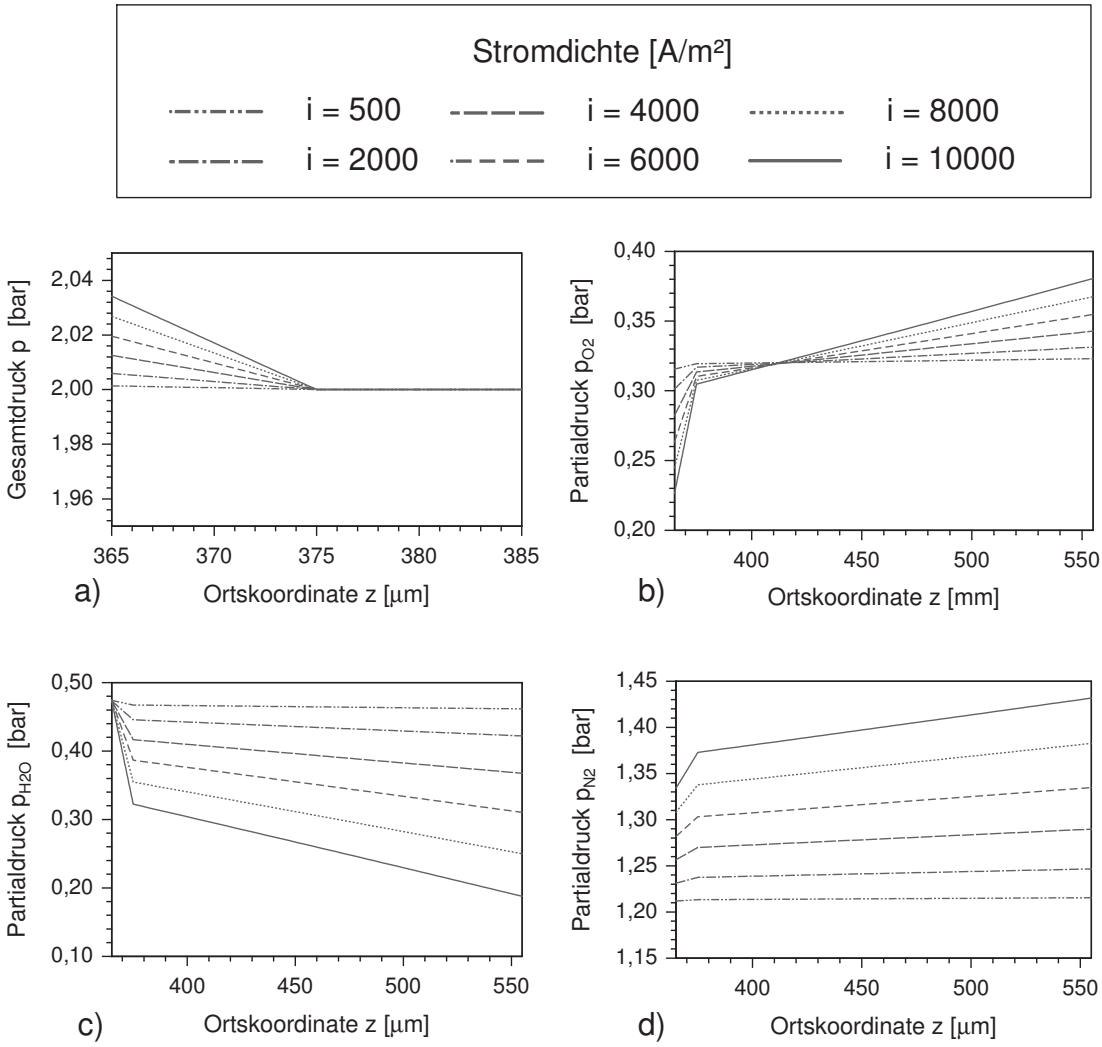

Abb. 5.10: Druckverläufe im Kathodenbacking und der porösen Reaktionsschicht in Abhängigkeit von der Stromdichte.

festgelegt wurde (siehe Abb. 5.3). Zu erreichen ist dies durch eine erhöhte Luftzufuhr bzw. ein vermehrtes Purchen (siehe Kap. 4.5.1), das im realen Betrieb bei hohen Stromdichten auch notwendig ist.

Da das Wasser entgegengesetzt zum Sauerstoff strömt, fällt p_{H_2O} in positiver Koordinatenrichtung ab. Dabei stellt sich wieder der typische Druckverlauf ein, mit steilen Gradienten in der porösen Reaktionsschicht nahe der Membran und relativ flachem Verlauf im Backingbereich.

Der Vollständigkeit halber ist in Abb. 5.10 d) der Partialdruckverlauf des Luftstickstoffs aufgetragen. Obwohl im stationären Zustand keine Stickstoffströmung vorhanden ist, bilden sich in den Diffusionsschichten Partialdruckgradienten aus.

Ausgehend von der Reaktionsgrenzschicht an der Membran steigt p_{N_2} dabei in Richtung Zufuhrkanal mit den unterschiedlichen Gradienten in den zwei Teilbereichen an.

Während die Konzentrationsänderung in der anodischen Diffusionsschicht aufgrund des relativ geringen Einflusses auf die Überspannung oftmals vernachlässigt wird, berücksichtigen viele Modelle der Literatur die O_2-Minderung an der Reaktionsfläche. Der Gesamtdruck wird bei den Modellierungen jedoch meist konstant gehalten. Mit den Ergebnissen dieser Arbeit erscheint diese Vorgehensweise plausibel.

5.3 Lokale Entropieproduktionsraten

Mit den berechneten Feldgrößen Temperatur, elektrisches Potenzial, Partialdrücke und Membran-Wassergehalt können die lokalen Entropieproduktionsraten mit den in Kap. 3.2 aufgestellten Beziehungen ermittelt werden. Nach Gl. (3.9) ergibt sich die lokale Entropieproduktionsrate mit der Dimension $\mathrm{W/m^3K}$ aus der Summe aller Kraft-Fluß-Produkte zu

$$\sigma = \sum_i J_\mathrm{i} X_\mathrm{i}. \tag{5.4}$$

Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik muss dieser Ausdruck einen positiven Wert annehmen, bzw. im reversiblen Idealfall gleich Null sein.

Bei einem reinen Transportvorgang ohne Kopplungseffekte folgt daraus, dass auch das Produkt aus thermodynamischen Fluß und korrespondierender Kraft positiv sein muss. Für die reine Wärmeleitung mit der Wärmestromdichte J_q als thermodynamischen Fluß und der korrespondierenden Kraft $X_\mathrm{q} = -1/T^2 \cdot \triangle T$ ergibt sich zum Beispiel, dass ein positiv definierter Wärmestrom immer in Richtung eines Temperaturgefälles fließt. Dieses durch alle Beobachtungen bestätigte Phänomenen führt zu positven Flüssen und Kräften und einhergehend auch zu positiver Entropieerzeugungsrate σ.

Bei Kopplungseffekten mit mehreren Flüssen und Kräften könnte man daher versucht sein, die einzelnen Summanden $J_\mathrm{i} \cdot X_\mathrm{i}$ in Gl. (5.4) als einzelne Entropieproduktionsterme aufzufassen, die zur Gesamtentropieproduktionsrate σ beitragen. Nach dieser Definition, die teilweise auch in Lehrbüchern vorkommt, müsste die Positivitätsbedingung jedoch für sämtliche einzelne Kraft-Fluß-Produkte gelten, da eine Entropievernichtung unzulässig ist. Dies ist, wie schon in Kap. 3.1 erwähnt, nicht

richtig. Einzelne Summanden in Gl. (5.4) können durchaus negative Werte annehmen, jedoch muss die Positivitätsbedingung für σ insgesamt erfüllt sein.
Aus diesem Grund wird mit

$$\hat{\sigma}_\mathrm{i} = J_\mathrm{i} X_\mathrm{i} \tag{5.5}$$

das Kraft-Fluß-Produkt für einen Vorgang i definiert, welches die Dimension einer Entropieerzeugungsrate (W/m^{3}K) hat und sowohl positiv als auch negativ zur Gesamtentropieproduktionsrate beitragen kann. Im Folgenden werden diese Größen, für die Membran und die Diffusionsschichten abgeleitet.

Membran

Neben den Irreversibilitäten an der O_2-Elektrode kommt es bei der PEMFC insbesondere zu Verlusten in der Elektrolytmembran. Dabei treten nach Tab. 3.2 drei Fluß/Kraft-Paare in der Membran auf.

Für die als thermodynamischer Fluß definierte elektrische Stromdichte $J_\phi = i$ ist

$$X_\phi = -\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}z} \tag{5.6}$$

die korrespondierende Kraft.

In Abbildung 5.11 ist der Verlauf dieser Größe über der Ortskoordinate für verschiedene Stromdichten dargestellt. Zum einen wächst mit steigender Stromdichte auch der Potenzialabfall an und führt zu höheren X_ϕ-Werten.

Daneben wird der Einfluß der Membranfeuchte deutlich. Der geringe Wassergehalt im anodenseitigen Bereich (links), der mit einer verminderten Leitfähigkeit einhergeht, führt zu relativ hohen thermodynamischen Kräften. Bei niedrigen Stromdichten, bei denen die Membran relativ homogen befeuchtet ist, kommt dieser Effekt nur wenig zum Tragen.

Da die thermodynamischen Flüsse, d.h. die Stromdichten i, über der Ortskoordinate konstant sind, ergeben sich die in Abbildung 5.12 dargestellten $\hat{\sigma}_\phi$-Verläufe. Alle $\hat{\sigma}_\phi$-Werte tragen danach positiv zur Entropieproduktion bei. Dies folgt auch unmittelbar aus der Tatsache, das der elektrische Strom in Richtung des negativen Gradienten des elektrischen Potenzials fließt, d.h. der thermodynamische Fluss fließt in Richtung der treibenden Kraft.

Der Beitrag zur Entropieproduktion ist wiederum im Bereich geringer Membranwassergehalte relativ hoch. Er steigt zudem mit zunehmender Stromdichte deutlich überproportional an, da sowohl thermodynamischer Fluß als auch korrespondierende

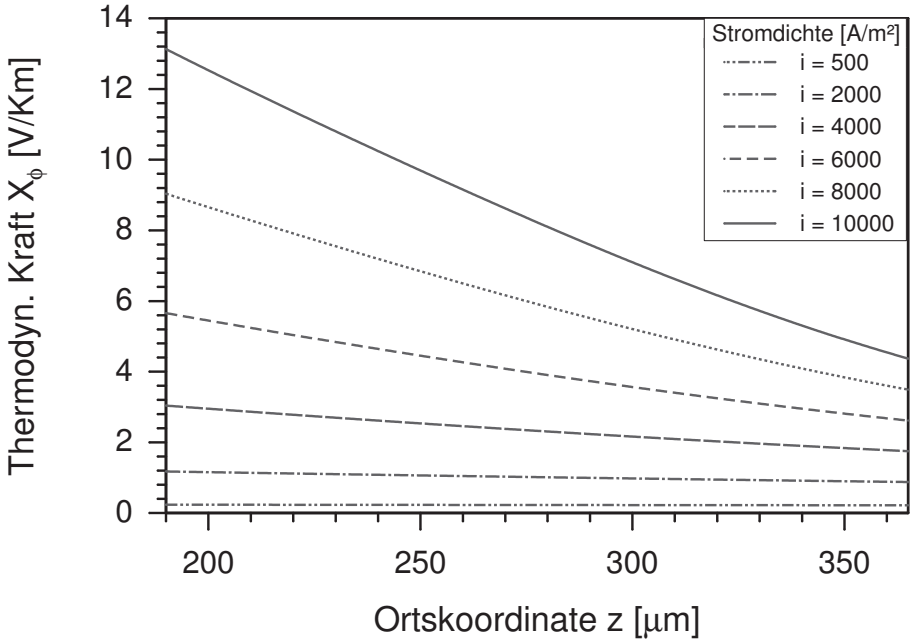

Abb. 5.11: Verläufe der Kraft X_ϕ in der Membran in Abhängigkeit von der Stromdichte.

Kraft zunehmen. Ein Vergleich der Kurvenverläufe für $i = 4000$ A/m^2 und $i = 8000$ A/m^2 macht dies deutlich. An der anodischen Membranoberfläche (links) steigt X_ϕ ca. um das dreifache. Da sich $J_\phi = i$ gleichzeitig verdoppelt, wächst der Beitrag zur Entropieproduktionsrate $\hat{\sigma}_\phi$ ca. um das 6-fache an.

Abbildung 5.12 macht auch ein Innovationspotenzial für die Membrantechnologie deutlich. Gäbe es durch neue Materialien oder eine andere Betriebsführung die Möglichkeit in allen Bereichen eine vollständig hydrierte Membran zu gewährleisten, würden sich die Irreversibilitäten bei hohen Stromdichten deutlich verringern. Für eine hohe Stromdichte von $i = 10000$ A/m^2 könnte $\hat{\sigma}_\phi$ im Anodenbereich mehr als halbiert werden, die Gesamtentropieproduktion in der Membran (Fläche unter der Kurve) würde um ca. 30 % verringert.

Die in der Literatur diskutierten Vorschläge, die eine gleichmäßige Membranbefeuchtung ermöglichen sollen, sind vielfältig. Aufgrund der Komplexität des Wassermanagements in der Zelle reicht es dabei nicht, die Wasserzufuhr auf der Anodenseite einfach zu erhöhen, da es dann leicht zu einer kathodenseitigen Flutung der Zelle kommt.

Watanabe et. al. [119] untersuchten in die Membran eingeprachte Platinpartikel, an denen die geringen Mengen an durchdiffundierenden Wasser- und Sauerstoff zu Wasser reagieren sollen. Andere Methoden reichen von elektroosmotischen Pumpen

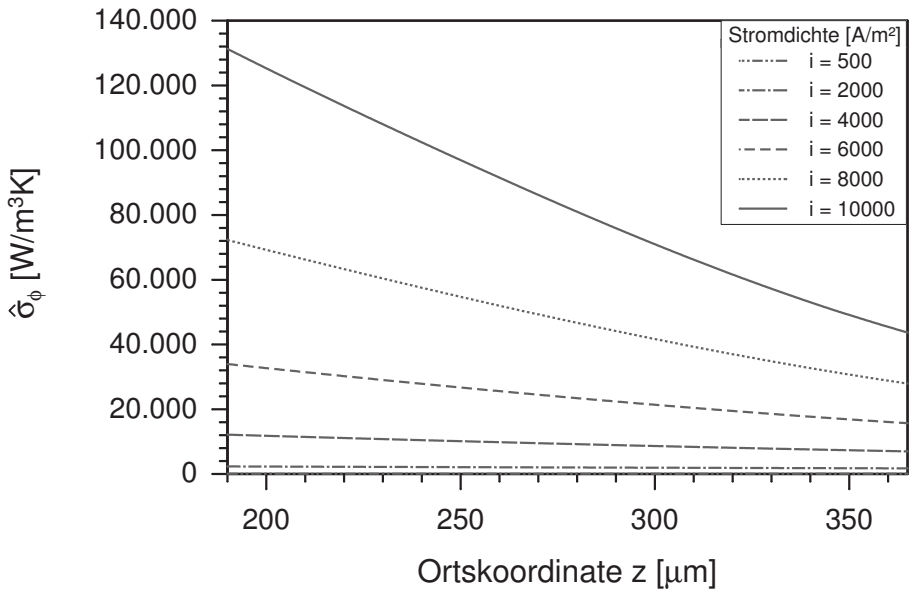

Abb. 5.12: Verläufe der Kraft-Fluß-Produkte $\hat{\sigma}_\phi$ in der Membran in Abhängigkeit von der Stromdichte.

[18] bis zur Ausnutzung der Kapillarwirkung (Dochtprinzip) geeigneter Materialien [35]. Dünnere Membranen weisen im Betrieb ebenso homogenere Wassergehalte auf.

Nach Tabelle 3.2 ist die Wärmestromdichte J_q ein weiterer thermodynamischer Fluß in der Membran. Aufgrund der dissipativen Mechanismen ist sie über der Ortskoordinate nicht konstant.

Abbildung 5.13 zeigt ihren Verlauf für verschiedene Stromdichten. Im Bereich der Membranmitte, in dem nach Abbildung 5.8 der Temperaturgradient null wird, wechselt auch die Wärmestromdichte das Vorzeichen. Die in Wärme dissipierte Energie wird demnach zu beiden Seiten abgeführt. Mit zunehmender Entfernung vom Nulldurchgang steigt dabei die Wärmestromdichte.

Bei kleinen Stromdichten ist die Dissipation noch sehr gering, und die abzuführende Wärme steigt mit zunehmendem i stark überproportional an. Ein Vergleich der Werte für $i = 2000$ und $i = 10000$ zeigt, dass die Wärmestromdichte an beiden Membranrändern um mehr als den Faktor 30 steigt.

Der konkave Kurvenverlauf bei hohen Stromdichten wird durch den Verlauf des Wassergehaltes in Zusammenhang mit Gl. (4.88) verursacht, da in allen Abbildungen die auf die trockene Membran bezogene Koordinate z dargestellt wird.

Die Verläufe der zu J_q korrespondierenden Kräfte

$$X_\mathrm{q} = -\frac{1}{T^2}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}z} \tag{5.7}$$

sind in Abbildung 5.14 dargestellt. Sie gleichen den J_q-Verläufen qualitativ, da Fluß und Kraft nach Gl. (3.10) eng miteinander verknüpft sind, wenn keine Kopplungseffekte dominieren.

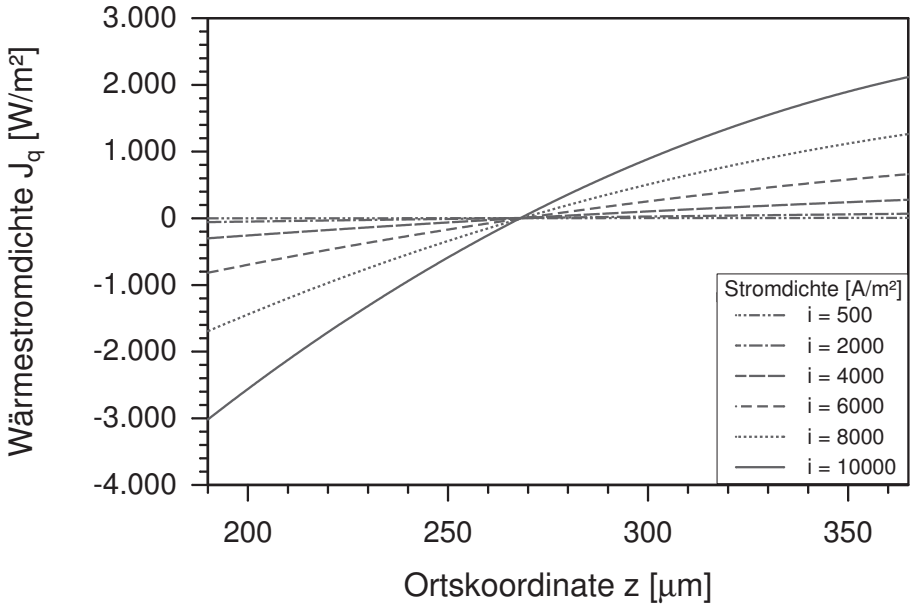

Abb. 5.13: Verläufe der Wärmestromdichte J_q in der Membran in Abhängigkeit von der Stromdichte.

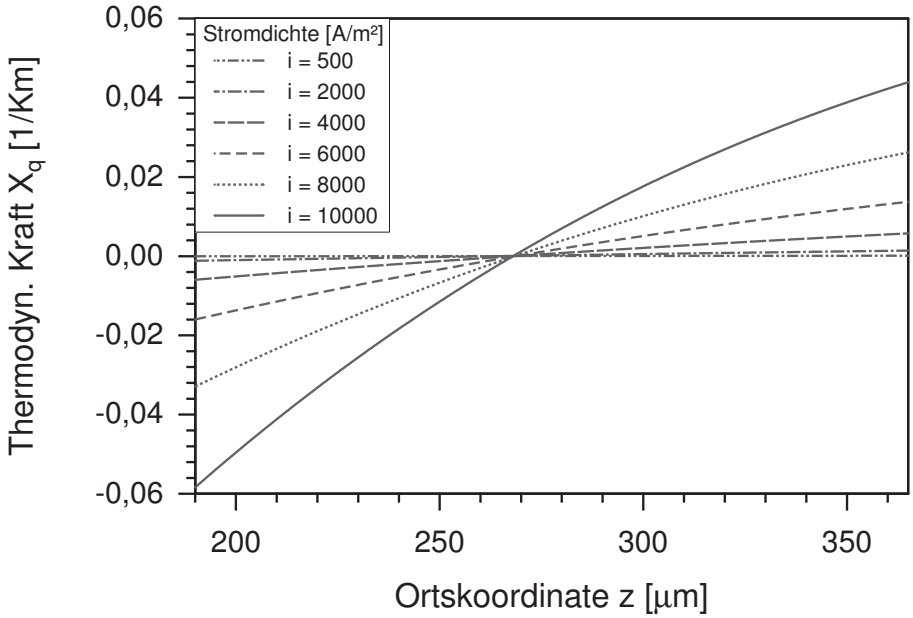

Abb. 5.14: Verläufe der Kraft X_q in der Membran in Abhängigkeit von der Stromdichte.

Da thermodynamischer Fluss und korrespondierende Kraft in allen Bereichen das gleiche Vorzeichen haben, tragen die mit der Wärmeleitung verbundenen lokalen Kraft-Fluß-Produkte $\hat{\sigma}_\mathrm{q}$ durchweg positiv zur lokalen Entropieproduktionsrate bei.

Abbildung 5.15 zeigt auch die große Abhängigkeit dieser Größe von der Stromdichte. Während $\hat{\sigma}_\mathrm{q}$ am Membranrand bei der gewählten Achsskalierung für $i = 4000$ A/m^2 gerade noch darstellbar ist, wächst dort der Wert für $i = 10000$ A/m^2 um das dreifache im Vergleich zu $i = 8000$ A/m^2 an. Im Nulldurchgang von Wärmestromdichte und Temperaturgradient ist auch $\hat{\sigma}_\mathrm{q}$ gleich Null.

Obwohl $\hat{\sigma}_\mathrm{q}$ exponentiell mit steigender Stromdichte anwächst, zeigt ein Vergleich der absoluten Werte mit $\hat{\sigma}_\phi$ (Abb. 5.12) jedoch, dass der Beitrag der elektrischen Dissipation zur lokalen Entropieproduktionsrate in allen Fällen um ca. drei Größenordnungen über dem Beitrag von $\hat{\sigma}_\mathrm{q}$ liegt.

Mit einer anderen Betrachtungsweise kann man die Größe $\hat{\sigma}_\mathrm{q}$ auch als eine Art Exergieverlust des Wärmestroms aufassen. Die z.B. in der Membranmitte bei höherer Temperatur durch Dissipation entstehende Wärme hat dort einen höheren Exergieanteil als am Membranrand, wo die Temperaturen niedriger sind. Da die Temperaturunterschiede jedoch sehr gering sind, fällt dieser Verlust kaum ins Gewicht.

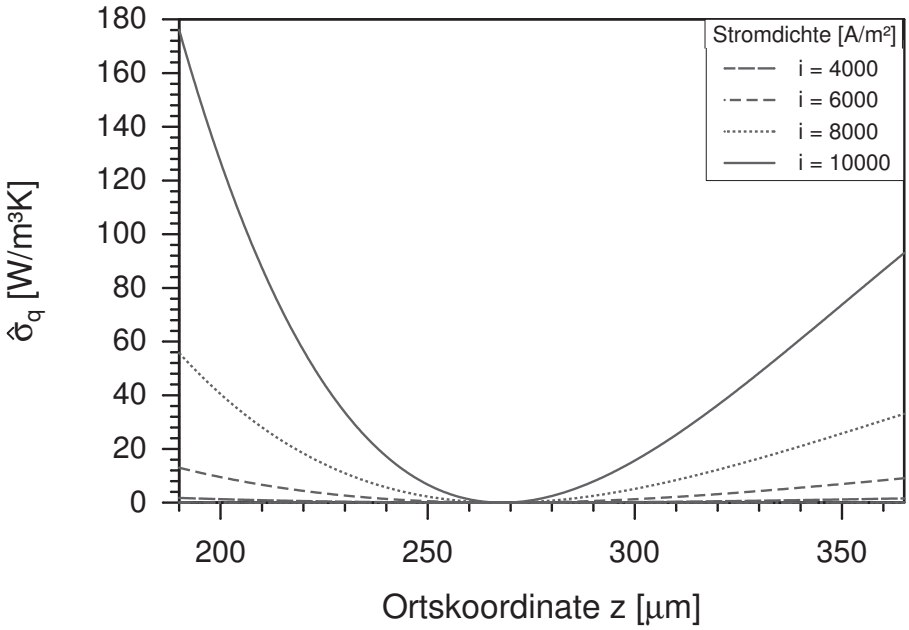

Abb. 5.15: Verläufe der Kraft-Fluß-Produkte $\hat{\sigma}_\mathrm{q}$ in der Membran in Abhängigkeit von der Stromdichte.

Die Vernachlässigung des $\hat{\sigma}_{\mathrm{q}}$-Termes auch in den wenigen Nichtisothermen PEMC-Modellen der Literatur führt daher zu keinen wesentlichen Fehlern.

Als dritter thermodynamischer Fluss in der Membran wird die molare Wasserstromdichte $J_{\mathrm{H_2O}}$ definiert. Aufgrund der Massenbilanz ist sie über der Membrankoordinate konstant. Die Abhängigkeit von der Stromdichte ist Abbildung 5.16 zu entnehmen. Aufgrund der Beziehung

$$J_{\mathrm{H_2O}} = \beta \cdot \frac{i}{2F} \tag{5.8}$$

und dem β-Verlauf (Abb. 5.4) steigt $J_{\mathrm{H_2O}}$ leicht überproportional zu i an.

Der Nettowasserstrom fließt dabei immer in Richtung Kathode, da die elektroosmotische Mitführung die Rückdiffusion überkompensiert.

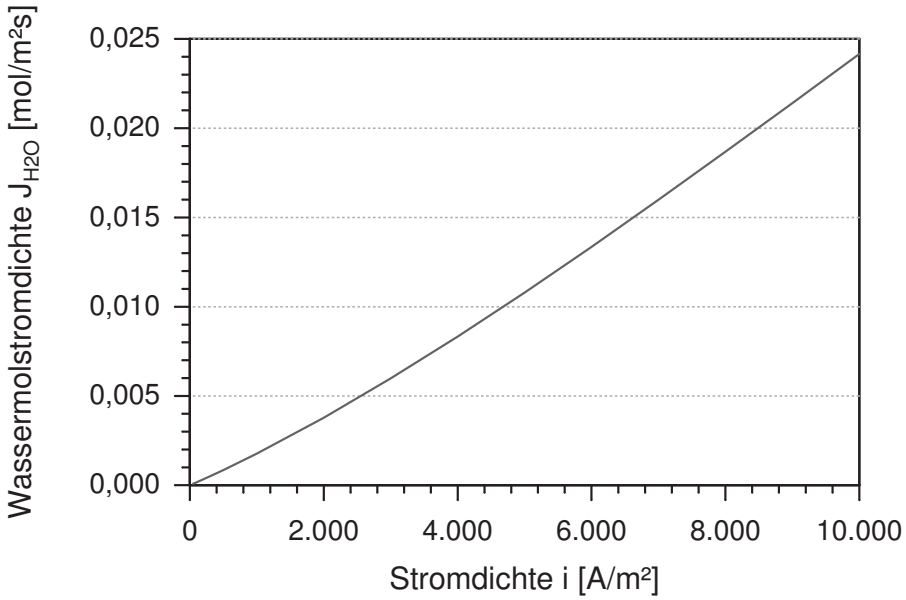

Abb. 5.16: Abhängigkeit der Wassermolstromdichte $J_{\mathrm{H_2O}}$ von der Stromdichte i.

Der Verlauf der zu $J_{\mathrm{H_2O}}$ korrespondierenden thermodynamischen Kraft

$$X_{\mathrm{H_2O}} = -\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{H_2O,T}}}{\mathrm{d}z} \tag{5.9}$$

ist in Abbildung 5.17 dargestellt.

Für geringe Stromdichten, bei denen eine homogene Hydrierung der Membran vorliegt, verläuft $X_{\mathrm{H_2O}}$ nahezu konstant. Steigende Stromdichten führen auch zu größeren thermodynamischen Kräften, wobei die Kurvencharakteristik durch die

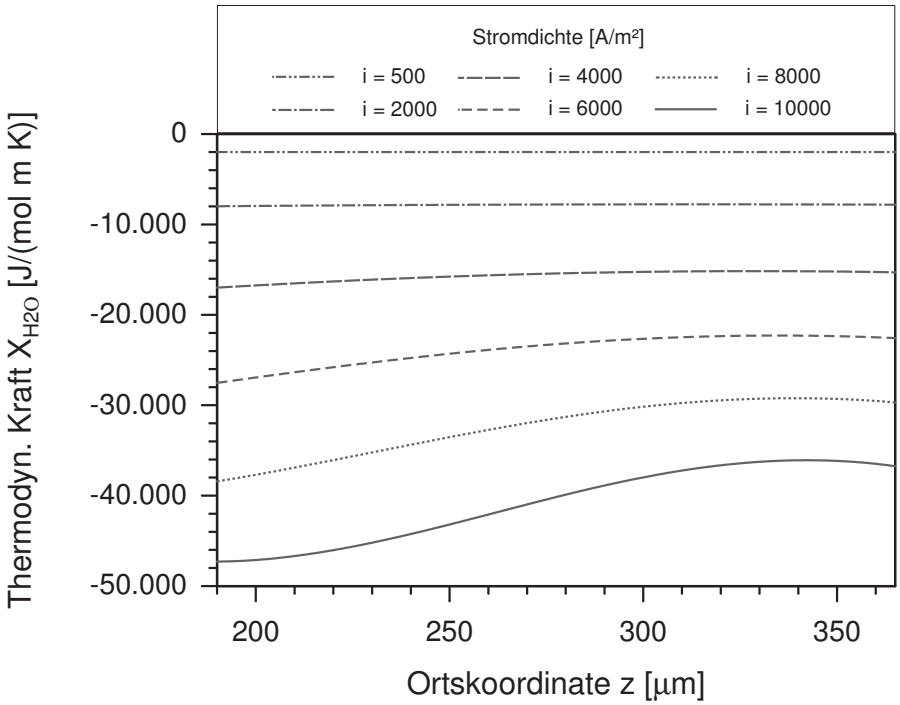

Abb. 5.17: Verläufe der Kraft $X_{\mathrm{H_2O}}$ in der Membran in Abhängigkeit von der Stromdichte.

Definitionsgleichung (4.79) für den Gradienten des chemischen Potenzials und den Verlauf der Adsorptionsisotherme und des Wassergehaltes bedingt ist.

Im Gegensatz zu den zwei anderen Transportphänomenen haben thermodynamischer Fluss und korrespondierende Kraft in diesem Fall unterschiedliche Vorzeichen. Dies führt zu einem negativen Beitrag zur lokalen Entropieproduktionsrate.

In Abbildung 5.18 sind die Verläufe der Kraft-Fluß-Produkte $\hat{\sigma}_{\mathrm{H_2O}}$ dargestellt. Wiederum ergibt sich eine starke Abhängigkeit von der Stromdichte, wobei die Kurvencharakteristik durch den Verlauf von $X_{\mathrm{H_2O}}$ vorgegeben ist.

Das negative Vorzeichen von $\hat{\sigma}_{\mathrm{H_2O}}$ ist auf den ersten Blick verwunderlich. Bei genauerer Betrachtung wird die Richtigkeit dieses Ergebnisses jedoch erkennbar. Mit zunehmenden Wassergehalt in Richtung Kathode (Abb. 5.3) steigt auch das chemische Potenzial des Wassers. Der reine Transportvorgang der Diffusion würde daher einen negativen Wasserstrom zur Anode hin bedingen.

Da bei der PEMFC der elektroosmotische Koppeleffekt jedoch überwiegt, strömt das Wasser in Richtung des positiven Gradienten des chemischen Potenzials und damit entgegengesetzt zur korrespondierenden Kraft.

Ein solcher Vorgang führt nach Gl. (5.5) immer zu negativen Kraft-Fluß-Produkten

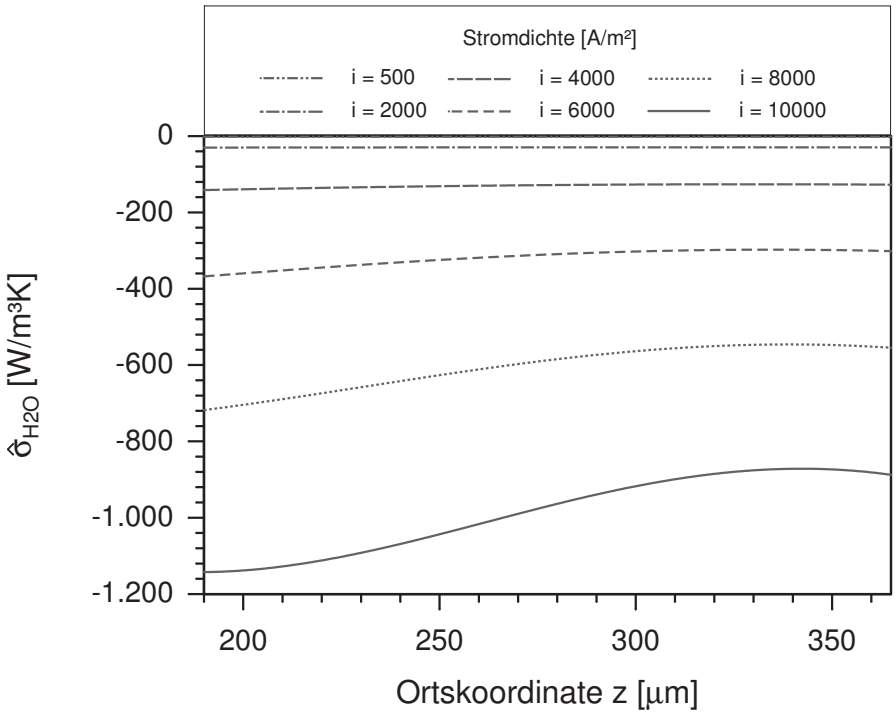

Abb. 5.18: Verläufe der Kraft-Fluß-Produkte $\hat{\sigma}_{\mathrm{H_2O}}$ in der Membran in Abhängigkeit von der Stromdichte.

und ist nur bei sehr starken Koppeleffekten möglich.

Ein Vergleich der absoluten Werte zeigt jedoch auch hier, dass der Beitrag von $\hat{\sigma}_{\mathrm{H_2O}}$ um ca. zwei Größenordnungen unter denen von $\hat{\sigma}_{\phi}$ liegt. Die Ohmschen Verluste, die in der Regel als einzige bei der Modellierung berücksichtigt werden, dominieren daher die Gesamtentropieproduktion in der Membran bei weitem.

Dies wird auch in Abbildung 5.19 deutlich, in der die lokale Entropieproduktionsrate

$$\sigma^{\mathrm{M}} = \hat{\sigma}_{\phi} + \hat{\sigma}_{\mathrm{q}} + \hat{\sigma}_{\mathrm{H_2O}} \tag{5.10}$$

über der Membrankoordinate in Abhängigkeit von der Stromdichte zusammenfassend dargestellt ist.

Analog zu Abbildung 5.12 sind die Irreversibilitäten bei geringen Stromdichten in allen Bereichen sehr niedrig und steigen für hohe Stromdichten insbesondere im Anodenbereich stark an.

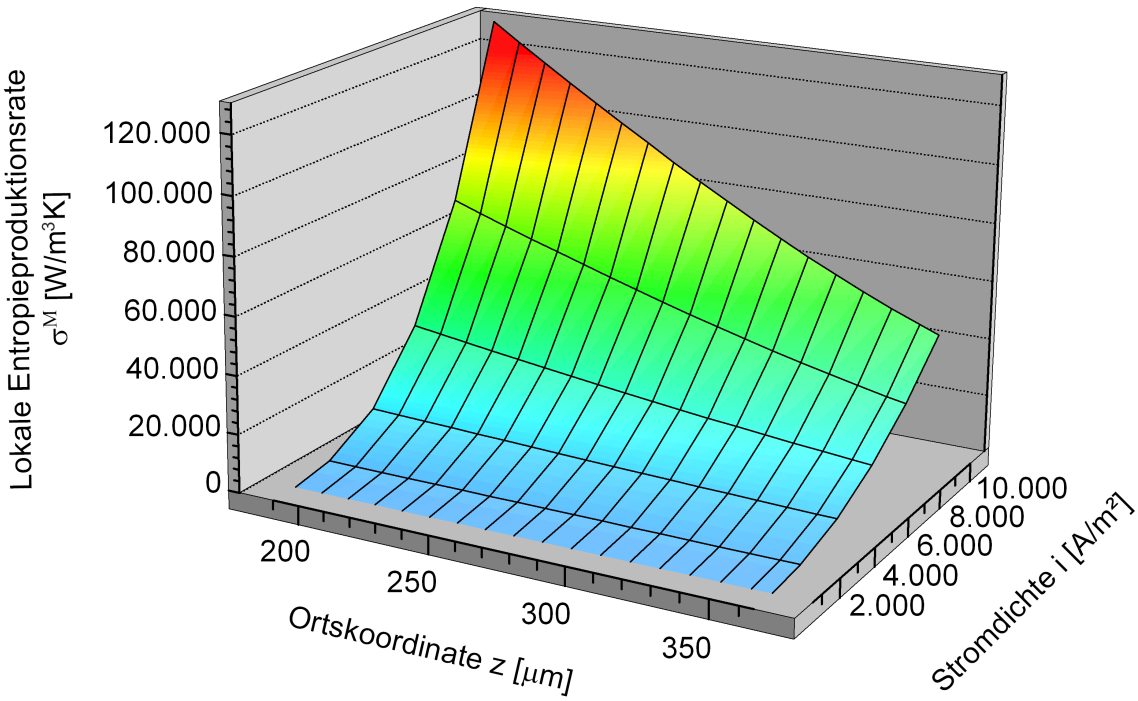

Abb. 5.19: Verlauf der lokalen Entropieproduktionsrate σ in der Membran in Abhängigkeit von der Stromdichte.

Diffusionsschichten

Der Verlustbeitrag in den Diffusionsschichten ist im Verhältnis zu den Membranverlusten und den Elektrodenirreversibilitäten in der Regel sehr gering. Aus diesem Grund werden die hier auftretenden geringen Temperatur- und Potenzialgradienten in der Literatur meist vernachlässigt und nur die O_2-Konzentrationsabnahme wird gelegentlich in Form einer Konzentrationsüberspannung (siehe Kap. 2.3.3) berücksichtigt.

Der anoden- und kathodenseitig betrachtete Bereich setzt sich in diesem Abschnitt jeweils aus dem Backing und dem porösen Teil der Reaktionsschicht zusammen, da in beiden Bereichen die gleichen Transportmodelle unter Berücksichtigung verschiedener Porengeometrien verwendet wurden.

Abbildung 5.20 zeigt den Verlauf der zur elektrischen Stromdichte korrespondierenden thermodynamischen Kraft X_ϕ (nach Tab. 3.2) und des resultierenden Kraft-Fluß-Produktes $\hat{\sigma}_\phi$ über der Ortskoordinate.

Dargestellt werden nur die Verläufe in der der Anodendiffusionsschicht. Katho-

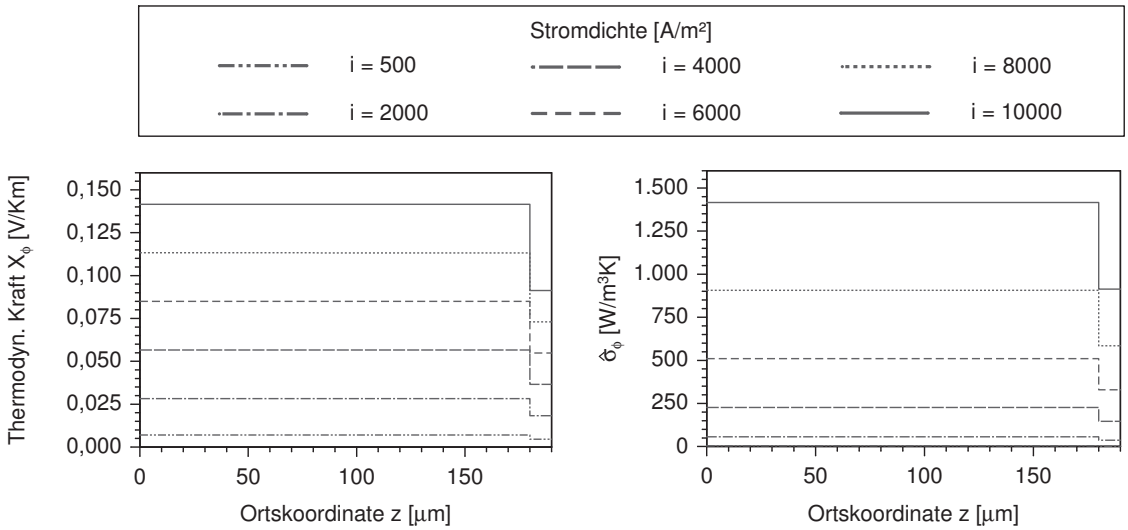

Abb. 5.20: Verläufe von X_ϕ und $\hat{\sigma}_\phi$ in den anodischen Diffusionsschichten.

denseitig ergeben sich aufgrund identischer Materialparameter gleiche Potenzialgradienten die zusammen mit geringen Temperaturdifferenzen zu analogen Verläufen führen.

Die abschnittsweise annähernd konstanten X_ϕ-Verläufe ergeben sich durch einen konstanten Potenzialabfall bei sehr geringen Temperaturgradienten. Mit zunehmender Stromdichte steigt X_ϕ proportional und $\hat{\sigma}_\phi$ überproportional an.

Die bessere elektrische Leitfähigkeit der porösen Reaktionsschicht im Vergleich zum Backing führt zu einer Unstetigkeit an der Grenzfläche zwischen diesen beiden Schichten und zu kleineren Verlusten im membrannahen Bereich.

Ein Vergleich mit Abbildung 5.12 zeigt, dass die mit dem elektrischen Strom einhergehende lokale Entropieproduktionsrate in den Diffusionsschichten wesentlich kleiner ist als in der Membran, die eine deutlich geringere Leitfähigkeit aufweist.

Die als weiterer thermodynamischer Fluß definierte Wärmestromdichte J_q ist aufgrund der geringen dissipativen Effekte in den Diffusionsschichten nahezu konstant, steigt aber mit zunehmender Stromdichte überproportional an.

Wie Abbildung 5.21 zeigt, ist die abzuführende Wärme auf der Anodenseite dabei größer als auf der Kathodenseite. Aufgrund der geringen Temperaturgradienten, die nach Gl. (5.7) auch zu geringen thermodynamischen Kräften X_q führen, ist der Beitrag $\hat{\sigma}_\mathrm{q}$ zur lokalen Entropieproduktionsrate im Vergleich zu den anderen aufgeführten Irreversibilitäten um mehrere Größenordnungen kleiner.

Die Verläufe von J_q, X_q und $\hat{\sigma}_\mathrm{q}$ in den Diffusionsschichten sind in Abb. 5.21 für die Anoden- und Kathodenseite dargestellt. Aufgrund der höheren thermischen Leitfähigkeit der porösen Reaktionsschicht im Vergleich zum Backing weisen die Verläufe von thermodynamischer Kraft und Kraft-Fluss-Produkt wieder eine Unstetigkeit an der Grenze zwischen diesen Bereichen auf.

Die Stoffstromdichten der durch die Diffusionsschichten strömenden Gase stellen nach Tab. 3.2 weitere thermodynamische Flüsse dar.

Die zu $J_{\mathrm{H_2}}$, $J_{\mathrm{O_2}}$ und $J_{\mathrm{H_2O}}$ korrespondierenden Kräfte sind durch

$$X_\mathrm{i} = -\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{i,T}}}{\mathrm{d}z} \tag{5.11}$$

gegeben.

Bei der Berechnung des chemischen Potenzials wird von idealen Gasgemischen ausgegangen, da die moderaten Drücke dies zulassen. Dann gilt

$$\mu_\mathrm{i} = \mu_\mathrm{i}^0 + RT \cdot \left[\ln\left(\frac{p_\mathrm{i}}{p_0}\right)\right] \tag{5.12}$$

und

$$\frac{\mathrm{d}\mu_{\mathrm{i,T}}}{\mathrm{d}z} = RT \cdot \frac{p_0}{p_\mathrm{i}} \cdot \frac{\mathrm{d}(p_\mathrm{i}/p_0)}{\mathrm{d}z}. \tag{5.13}$$

Mit den berechneten Partialdruck- und Temperaturfeldern ergeben sich so die in Abbildung 5.22 dargestellten Verläufe für die thermodynamischen Kräfte.

Auch die lokalen Kraft-Fluss-Produkte $\hat{\sigma}_\mathrm{ST}$ für den Stofftransport, die sich zu

$$\hat{\sigma}_\mathrm{ST} = J_{\mathrm{H_2}} \cdot X_{\mathrm{H_2}} + J_{\mathrm{H_2O}} \cdot X_{\mathrm{H_2O}} \qquad \text{(Anode)} \tag{5.14}$$

$$\hat{\sigma}_\mathrm{ST} = J_{\mathrm{O_2}} \cdot X_{\mathrm{O_2}} + J_{\mathrm{H_2O}} \cdot X_{\mathrm{H_2O}} \qquad \text{(Kathode)} \tag{5.15}$$

ergeben, sind abgebildet.

Die für Gl. (5.14) und Gl. (5.15) benötigten Molstromdichten sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

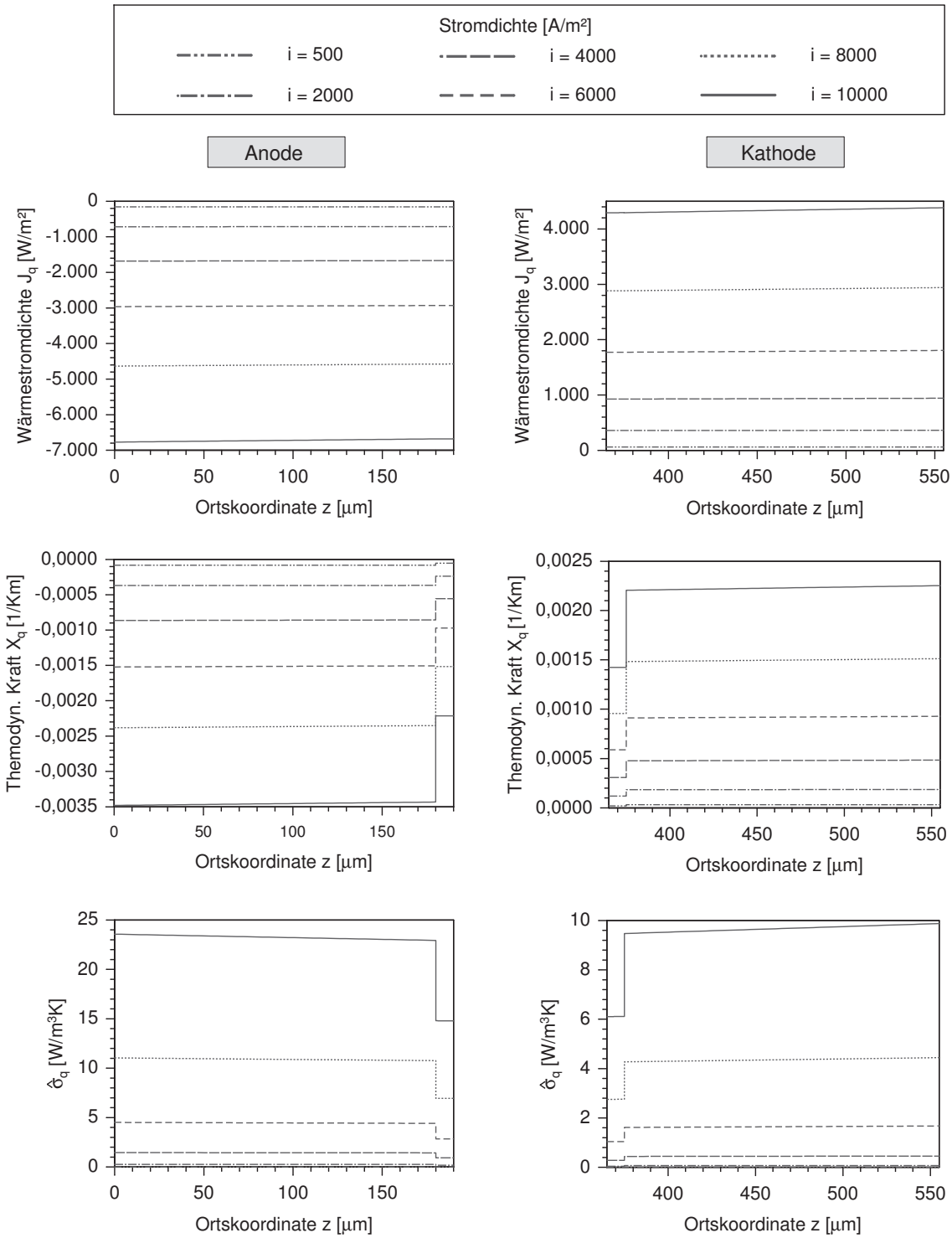

Abb. 5.21: Verläufe von J_q, X_q und $\hat{\sigma}_\mathrm{q}$ in den Diffusionsschichten.

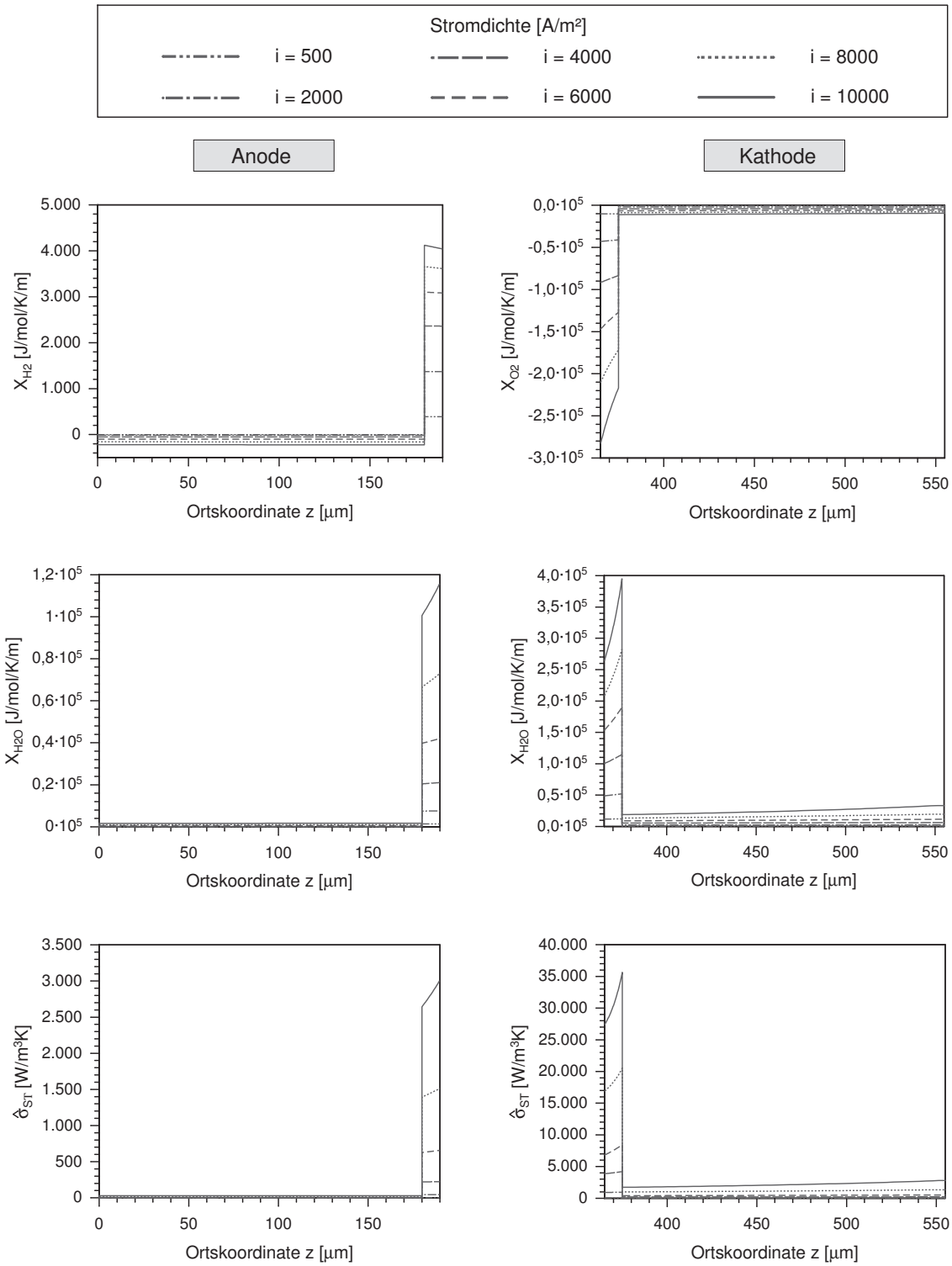

Abb. 5.22: Verläufe von $X_{\mathrm{H_2}}$, $X_{\mathrm{H_2O}}$ und $\hat{\sigma}_{\mathrm{ST}}$ in den Diffusionsschichten.

	Anode		Kathode	
i [A/m^2]	J_{H_2}	J_{H_2O}	J_{O_2}	J_{H_2O}
500	2,59	0,85	-1,30	3,44
2000	10,36	3,78	-5,18	14,14
4000	20,73	8,33	-10,36	29,05
6000	31,09	13,35	-15,55	44,44
8000	41,46	18,68	-20,73	60,14
10000	51,82	24,16	-25,91	75,98

Tabelle 5.3: Molstromdichten in [mmol/m^{2}s] für die verschiedenen elektrischen Stromdichten.

Da die Partialdruckgradienten in der porösen Reaktionsschicht aufgrund der dichteren Porenstruktur wesentlich größer als im Backing sind (vergl. Abb. 5.9 und 5.10), kommt es in diesem Bereich auch zu viel größeren Irreversibilitäten.

5.4 Flächenspezifische Entropieproduktion und Verlustanalyse

Die in Kapitel 5.3 aufgeführten volumetrischen Entropieproduktionsraten σ stellen eine anschauliche Quantifizierung der lokalen Irreversibilitäten dar. Da die Elektroden in dem verwendeten Modell als Flächen infinitesimaler Dicke angenommen wurden, ergeben sich dort die im Folgenden aufgeführten flächenspezifischen Entropieproduktionsraten.

Um die Verlustbeiträge der verschiedenen Bereiche der Zelle miteinander vergleichen zu können, werden im Anschluss auch für die Membran und die Diffusionsschichten die integralen Größen

$$\hat{\dot{S}}_{\mathrm{irr}} = \int_0^L \sigma \, \mathrm{d}z \tag{5.16}$$

gebildet.

Elektrodenoberflächen

Neben den Verlusten in der Membran sind die Irreversibilitäten der Elektrodenreaktionen die Hauptursachen für die Wirkungsgradeinbußen bei der PEMFC. Nach Kap. 3.2 ist die an beiden Elektroden positiv definierte elektrische Stromdichte i der thermodynamische Fluss mit der korrespondierenden Kraft

$$X_\eta = \frac{\eta}{T}, \tag{5.17}$$

wobei auch die Überspannungen in dieser Arbeit positiv definiert sind.

Da die Temperaturen an den Elektrodenoberfächen nach Abbildung 5.8 in Abhängigkeit von der elektrischen Stromdichte um weniger als 10 mK ansteigen, ergeben sich zu Abbildung 5.7 analoge X_η-Verläufe.

Die flächenbezogene irreversibel erzeugte Entropie ergibt sich als Kraft-Fluß-Produkt nach Gl. (3.19) bzw. Gl. (3.20). In Abbildung 5.23 sind die Entropieproduktionsraten der Elektroden in Abhängigkeit von der elektrischen Stromdiche dargestellt.

Sie steigen etwas überproportional an, da mit der elektrischen Stromdichte i auch die Überspannungen leicht zunehmen. Wiederum erkennbar ist der im Gegensatz zur Kathode deutlich geringere Verlustbeitrag der Anode.

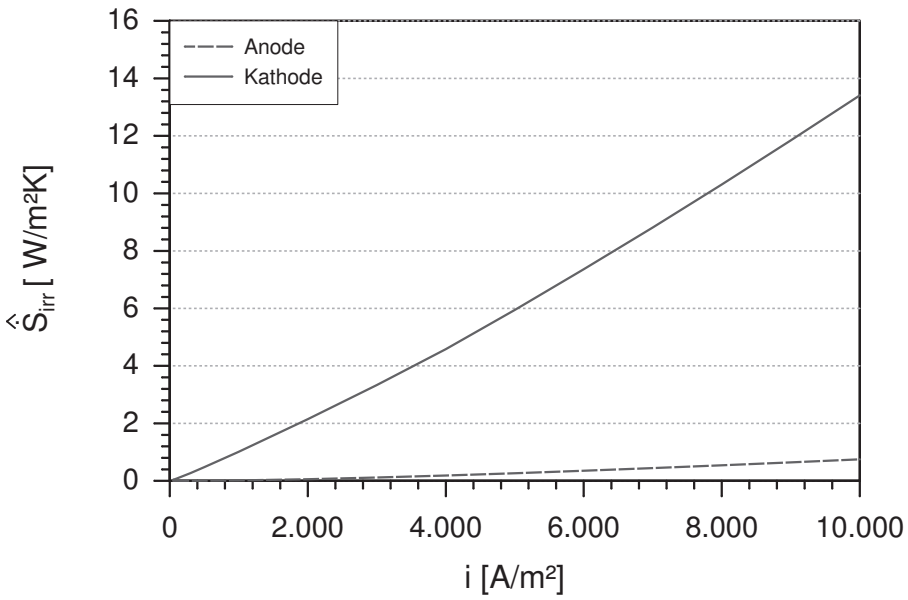

Abb. 5.23: Elektroden-Entropieproduktionsraten in Abhängigkeit von der Stromdichte.

Membran

Die flächenbezogene Entropieproduktionsrate $\hat{\dot{S}}_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{M}}$ mit der alle Irreversibilitäten in der Membran zusammengefasst werden ergibt sich aus den Einzelbeiträgen zu

$$\hat{\dot{S}}_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{M}} = \int\limits_{z=190\,\mu m}^{z=365\,\mu m} \left(\hat{\sigma}_{\phi} + \hat{\sigma}_{\mathrm{q}} + \hat{\sigma}_{\mathrm{H_2O}}\right) \mathrm{d}z. \tag{5.18}$$

In Abbildung ist der Verlauf dieser Größe in Abhängigkeit von der Stromdichte dargestellt.

Ein Vergleich mit den Elektrodenirreversibilitäten (Abb. 5.23) zeigt, daß die Membranverluste bei hohen Stromdichten im Bereich der Kathodenverluste liegen, während sie bei geringen Stromdichten deutlich darunter liegen.

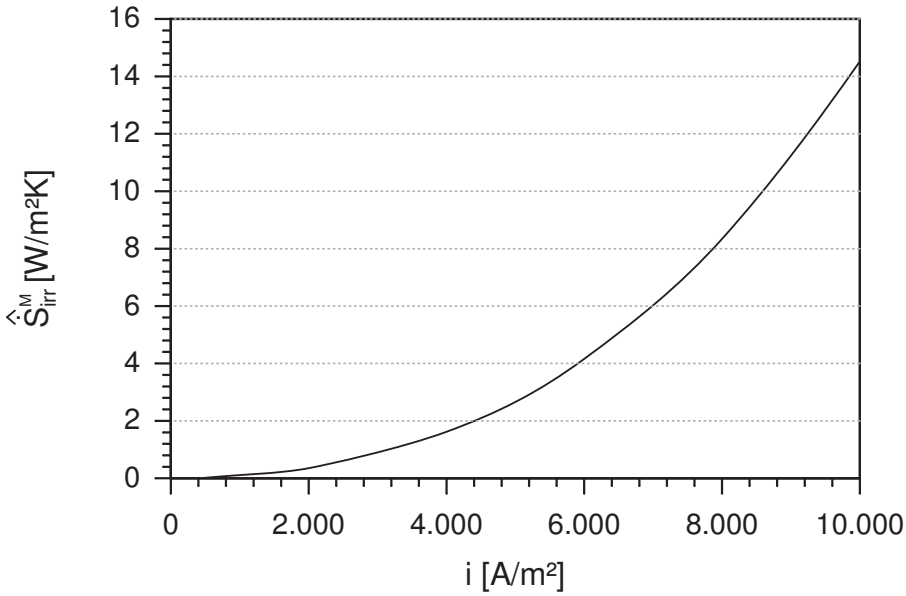

Abb. 5.24: Flächenbezogene Entropieproduktion in der Membran in Abhängigkeit von der Stromdichte.

Diffusionsschichten

Auch die Verluste im Backing und dem porösen Teil der Reaktionsschicht lassen sich durch

$$\hat{\dot{S}}_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{AB,KB}} = \int\limits_{d_{\mathrm{AB,KB}}} \left(\hat{\sigma}_{\phi} + \hat{\sigma}_{\mathrm{q}} + \hat{\sigma}_{\mathrm{ST}}\right) \mathrm{d}z. \tag{5.19}$$

flächenbezogen wiedergeben, indem die lokale Entropieproduktionsrate, bzw. die Summe der Kraft-Fluss-Produkte, über der Schichtdicke integriert wird. Abbildung

5.25 zeigt, dass der Verlustbeitrag durch die irreversiblen Vorgänge in diesen Bereichen jedoch deutlich unter denen der Membran und der Kathodenelektrode liegen.

Die übliche Vernachlässigung dieser Verluste stellt daher keine allzu große Fehlerquelle dar.

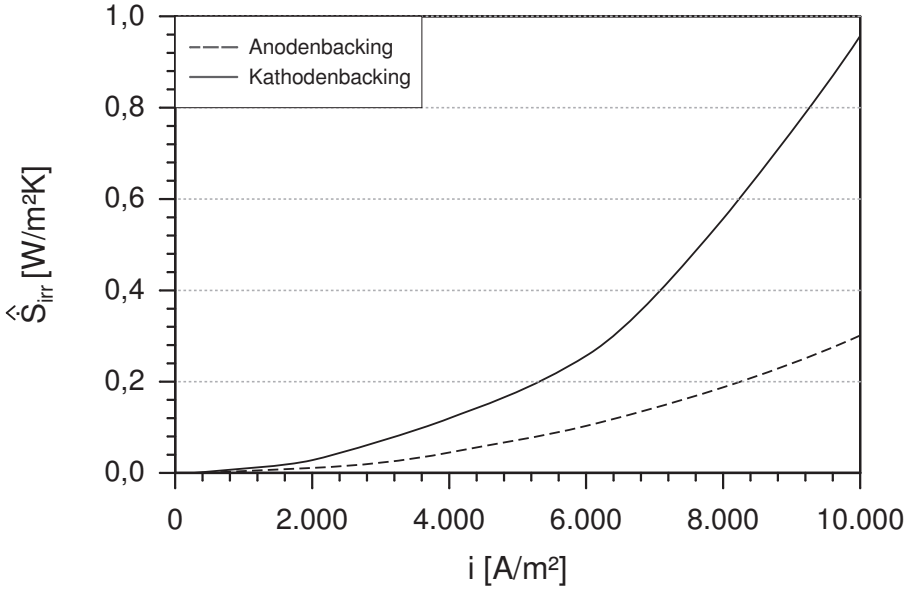

Abb. 5.25: Flächenbezogene Entropieproduktion in den Diffusionsschichten in Abhängigkeit von der Stromdichte.

Verlustanalyse

Die mit dem Brennstoff zugeführte Energie kann auch in der Brennstoffzelle nicht verlustfrei in elektrischen Strom gewandelt werden. Neben der reversiblen Wärmefreisetzung durch die Reaktionsentropie treten die benannten Irreversibilitäten auf, die durch die Transportprozesse und Elektrodenreaktionen verursacht werden.

Der in dieser Arbeit gewählte thermodynamische Ansatz zur Beschreibung der Verluste durch die explizite Berechnung der Entropieproduktionsraten unterscheidet sich von dem konventionellen Ansatz. Im Folgenden werden beide Verlustanalysen für die exemplarische Stromdichte $i = 8000$ A/m^2 miteinander verglichen.

Die in Kapitel 5.4 aufgeführten flächenspezifischen Entropieproduktionsraten der einzelnen Zellbereiche addieren sich zu

$$\hat{\dot{S}}_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{ges}} = \underbrace{\hat{\dot{S}}_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{A}} + \hat{\dot{S}}_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{B}}}_{\text{Elektroden}} + \underbrace{\hat{\dot{S}}_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{M}}}_{\text{Membran}} + \underbrace{\hat{\dot{S}}_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{AB}} + \hat{\dot{S}}_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{KB}}}_{\text{Diffusionsschichten}} . \tag{5.20}$$

Bereich	Bezeichnung	Wert [W/m²K]	Anteil [%]
Anodenelektrode	$\hat{\dot{S}}_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{A}}$	0,541	2,7
Kathodenelektrode	$\hat{\dot{S}}_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{K}}$	10,312	51,7
Membran	$\hat{\dot{S}}_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{M}}$	8,342	41,8
Anod. Diffusionsschichten	$\hat{\dot{S}}_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{AB}}$	0,188	0,9
Kath. Diffusionsschichten	$\hat{\dot{S}}_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{KB}}$	0,557	2,8

Tabelle 5.4: Flächenspezifische Entropieproduktionsraten für $i = 8000$ A/m²

Mit den in Tabelle 5.4 aufgeführten Werten ergibt sich für den Beispielfall

$$\hat{\dot{S}}_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{ges}} = 19,94 \ [\mathrm{W/m^2K}]. \tag{5.21}$$

Unter Annahme einer Umgebungstemperatur von $T_{\mathrm{U}} = 25°\mathrm{C}$ (298,15 K) beträgt die damit einhergehende Exergieverluststromdichte

$$\hat{\dot{E}}x_{\mathrm{v}} = T_{\mathrm{U}} \cdot \hat{\dot{S}}_{\mathrm{irr}}^{\mathrm{ges}} = 5945 \ [\mathrm{W/m^2}]. \tag{5.22}$$

Bei der herkömmlichen Betrachtung werden die Überspannungen η der Elektroden und die Ohmschen Verluste $\Delta\phi_{\Omega}$ in Membran und Diffusionsschichten addiert. Sie nehmen für die betrachtete Stromdichte $i = 8000$ A/m² die in Tabelle 5.5 zusammengefassten Werte an.

Bereich	Bezeichnung	Wert [V]	Anteil [%]
Anodenelektrode	η_{A}	0,024	2,8
Kathodenelektrode	η_{K}	0,455	52,5
Membran	$\Delta\phi_{\Omega}^{\mathrm{M}}$	0,373	43,1
Anod. Diffusionsschichten	$\Delta\phi_{\Omega}^{\mathrm{AB}}$	0,007	0,8
Kath. Diffusionsschichten	$\Delta\phi_{\Omega}^{\mathrm{KB}}$	0,007	0,8

Tabelle 5.5: Elektrodenüberspannungen und Ohmsche Spannungsverluste für $i = 8000$ A/m²

Mit dem Gesamtspannungsverlust

$$\Delta\phi^{\mathrm{ges}} = \eta_{\mathrm{A}} + \eta_{\mathrm{K}} + \Delta\phi_{\Omega}^{\mathrm{M}} + \Delta\phi_{\Omega}^{\mathrm{AB}} + \Delta\phi_{\Omega}^{\mathrm{KB}} = 0,866 \ [V] \tag{5.23}$$

erhält man die flächenspezifische Verlustleistung

$$\hat{P}_\mathrm{V} = \Delta\phi^\mathrm{ges} \cdot i = 6928\ [\mathrm{W/m^2}], \tag{5.24}$$

die normalerweise als Verlustangabe herangezogen wird.

Bei dieser Betrachtung bleibt unberücksichtigt, dass der Spannungsverlust $\Delta\phi^\mathrm{ges}$ zu einer Wärmeproduktion in der Zelle führt. Die berechnete Verlustleistung wird somit in Form von Wärme freigesetzt und mit

$$\hat{\dot{Q}}_\mathrm{V} = \hat{P}_\mathrm{V} \tag{5.25}$$

wird auch der 1. Hauptsatz der Thermodynamik erfüllt.

Da die Verlustwärmestromdichte $\hat{\dot{Q}}_\mathrm{V}$ nicht bei Umgebungstemperatur freigesetzt wird, enthält sie noch einen exergetischen Anteil der sich mit dem Carnot-Faktor nach Gl. (1.2) berechnen lässt. Unter der Annahme, dass die Wärmeproduktion bei einer einheitlichen Zelltemperatur von $T = 353,15$ K erfolgt, errechnet sich die reale Exergieverluststromdichte zu

$$\hat{\dot{E}}x_\mathrm{v} = \left(1 - \frac{T_\mathrm{U}}{T}\right) \cdot \hat{P}_\mathrm{V} = 5849\ [\mathrm{W/m^2}]. \tag{5.26}$$

Dieser Wert liegt etwas unter dem mit der Entropieproduktionsrate berechneten Wert, da die Stofftransportverluste in den Diffusionsschichten in Gl. (5.23) nicht berücksichtigt werden. Vernachlässigt man diese Beiträge auch bei der Berechnung von $\hat{\dot{S}}^\mathrm{ges}_\mathrm{irr}$ kommt man auf annähernd gleiche Exergieverluststromdichten, deren Abweichung weniger als 0,2 % betragen und die auf Ungenauigkeiten bei den numerischen Berechnungen zurückzuführen sind.

Beide Verlustrechnungen führen somit zu einem einheitlichen Ergebnis. Mit $\hat{\dot{E}}x_\mathrm{v}$ werden die in der Brennstoffzelle auftretenden Irreversibilitäten thermodynamisch korrekt zusammengefasst.

Dennoch erscheint auch $\hat{P}_\mathrm{V}$ als Verlustangabe sinnvoll, da die Nutzung des Exergieanteils der Abwärme meist nur theoretisch möglich erscheint.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Wie in Kapitel 1 beschrieben, ist die Energiewandlung in einer Brennstoffzelle im Gegensatz zur Wandlung in einer Wärmekraftmaschine nicht schon prinzipiell durch den Carnot-Wirkungsgrad begrenzt. Theoretisch ist es daher möglich, die Brennstoffexergie verlustfrei in elektrischen Strom zu wandeln, wodurch die Brennstoffzellentechnologie thermodynamisch sehr interessant erscheint.

Reale Brennstoffzellen weisen im Betrieb jedoch nicht unerhebliche Verluste auf, so dass ca. 30 % - 50 % der mit dem Brennstoff zugeführten Energie als Abwärme von dem System abgegeben werden.

In dieser Arbeit wurden die in einer PEMFC auftretenden Irreversibilitäten untersucht, die zu diesen Verlusten führen. Aufbauend auf dem Konzept der *Irreversiblen Thermodynamik* wurden die lokalen Entropieproduktionsraten ermittelt, welche die Verlustmechanismen thermodynamisch konsistent quantifizieren.

Für die Berechnung der thermodynamischen Flüsse und der korrespondierenden Kräfte wurde zunächst ein stationäres PEMFC-Modell erstellt, das die Bilanz- und Transportgleichungen in den einzelnen Schichten der PEMFC löst. Mit einem Fortran-Programm, welches das beschriebene Modell rechnerisch umgesetzt, wurden die Potenzial-, Temperatur- und Konzentrationsverläufe berechnet, die zu den thermodynamischen Kräften führen.

Das an die Arbeit von Wöhr [125] angelehnte PEMFC-Modell enthält dabei die Berechnungen zu den Diffusions- und Reaktionsschichten sowie zu der Membran.

Zur Beschreibung der bei der PEMFC maßgeblich zu den Verlusten beitragenden Elektrodenprozesse wurden die Stromdichte/Überspannungs-Beziehungen für die Anode und Kathode aufgestellt. Dabei wurde der in der Literatur oftmals einbezogene Nernstsche Anteil an der Überspannung, der durch Konzentrationsänderungen in der Diffusionschicht bedingt ist, nicht hinzugezählt, da er im thermodynamischen Sinne nicht als Triebkraft für die eigentliche Elektrodenreaktion wirkt. Die auf dem Diffusionsweg enstehenden Verluste werden stattdessen durch einen entsprechenden Beitrag zu den lokalen Entropieproduktionsraten berücksichtigt. Die Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte geht jedoch in die Berechnungen zu den Überspannungen mit ein.

Der Mehrkomponenten-Stofftransport in den Diffusionsschichten und den porösen Teilen der Reaktionsschichten wurde mit dem *Dusty Gas*-Modell beschrieben, das neben dem konvektiven auch den diffusiven Anteil am Stofftransport sowie den Knudsen-Effekt berücksichtigt.

Für den Wassertransport in der Nafion®-Membran wurden Diffusion und elektroosmotische Mitführung betrachtet, wobei die zunehmende Quellung der Membran bei steigenden Wassergehalten berücksichtigt wurde.

Die in dieser Arbeit erstellten Literaturstudien zum Diffusionskoeffizienten und zur Transportzahl von Wasser in der Membran ergaben, dass die Angaben unterschiedlicher Autoren teilweise stark voneinander abweichen. Zudem wurde gezeigt, dass die in der Literatur überwiegend verwendete, von Springer et al. [103] bei einer Temperatur von 30 °C ermittelte, Adsoptionsisotherme zu weitaus höheren Wassergehalten führen kann, als die von Hinatsu et al. [47] angegebenen Messwerte für eine Temperatur von 80 °C.

Die Simulationsrechnungen dieser Arbeit ergaben eine U/I-Kennlinie, die gut mit experimentellen und simulierten Literaturdaten übereinstimmt. Die Verläufe des für die Leitfähigkeit der Membran entscheidenen Wassergehaltes zeigten die typische anodenseitige Austrocknung bei hohen Stromdichten.

Neben den herkömmlich betrachteten Parametern wurden auch die Verläufe der thermodynamischen Flüsse und ihrer korrespondierenden Kräfte in den verschiedenen Zellbereichen dargestellt, die zur Berechung der lokalen Entropieerzeugungsraten notwendig sind.

In dem anodenseitigen Membranbereich steigen aufgrund des geringen Wassergehaltes bei hohen Stromdichten auch die berechneten lokalen Entropieerzeugungsraten stark an. Daneben tragen insbesondere die Irreversibilitäten der kathodischen Elektrodenreaktion zur Entropieerzeugung der Zelle bei, während die Verlustbeiträge in den Diffusionsschichten nur gering sind.

Das in dieser Arbeit vorgestellte Konzept einer streng thermodynamischen Analyse lässt sich gut auf andere Brennstoffzellenmodelle übetragen. Für die PEMFC wären z.B. instationäre, mehrdimensonale Modelle oder Stacksimulationen geeignet, wenn sie die lokalen Temperatur-, Potenzial- und Konzentrationsgradienten wiedergeben würden.

Daneben käme die Anwendung der *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse* auf die MCFC- und SOFC-Technologie in Betracht.

Anhang

A Galvani-Spannung der Sauerstoff-Elektrode

Reaktion:

$$1/4\ \mathrm{O_2(ad)} + \mathrm{H^+(solv)} + \mathrm{e^-} \leftrightharpoons 1/2\ \mathrm{H_2O} \tag{A.1}$$

Gleichgewichtskonstante:

$$K(\mathrm{O_2|H^+}) = \frac{a_{\mathrm{H_2O}}^{1/2}}{a_{\mathrm{O_2}}^{1/4} \cdot a_{\mathrm{H^+}} \cdot a_{\mathrm{e^-}}^{\mathrm{II}}} \tag{A.2}$$

auflösen nach $a_{\mathrm{e^-}}^{\mathrm{II}}$ und einsetzen in (siehe Wedler S.464)

$$\Delta\phi^{\mathrm{rev}} = \frac{\mu_{\mathrm{e^-}}^{0\mathrm{I}} - \mu_{\mathrm{e^-}}^{0\mathrm{II}}}{F} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\mathrm{e^-}}^{\mathrm{II}}}{a_{\mathrm{e^-}}^{\mathrm{I}}}. \tag{A.3}$$

führt zu ($a_{\mathrm{e^-}}^{\mathrm{I}} = 1$)

$$\Delta\phi^{\mathrm{rev,K}} = \frac{\mu_{\mathrm{e^-}}^{0\mathrm{I}} - \mu_{\mathrm{e^-}}^{0\mathrm{II}}}{F} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\mathrm{H_2O}}^{1/2}}{a_{\mathrm{O_2}}^{1/4} \cdot a_{\mathrm{H^+}} \cdot K} \tag{A.4}$$

und schließlich

$$\Delta\phi^{\mathrm{rev,K}} = \Delta\phi^{0\mathrm{K}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\mathrm{H^+}} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{(p_{\mathrm{O_2}}/p_0)^{1/2}}{p_{\mathrm{H_2O}}/p_0} \right)^{1/2}. \tag{A.5}$$

B Stoffdaten

Dimensionslose Diffusionsvolumina

Die zur Berechnung der Stefan-Maxwell Diffusionskoeffizienten nach Gl. (4.2) benötigten dimensionslosen Diffusionsvolumina $v_{\mathrm{i}}^{\mathrm{D}}$ nach [109] sind in Tabelle B.1 zusammengefasst.

Stoff	$v_{\mathrm{i}}^{\mathrm{D}}$
H_2	6,12
H_2O	12,7
O_2	16,3
N_2	18,5

Tab. B.1: Dimensionslosen Diffusionsvolumina nach [109].

Parameter für die Dampfdruckgleichung

Die in der Dampfdruckgleichung (4.52) für $T_{\mathrm{r}} = T/T_{\mathrm{c}}$ benötigte kritsche Temperatur, der kritische Druck sowie die Konstanten a_{i} und n_{i} sind in Tabelle B.2 aufgeführt.

$T_{\mathrm{c}} = 647,096$ K		$p_{\mathrm{c}} = 2,2064 \cdot 10^7$ Pa	
$a_1 = -7,85951783$	$a_4 = 22,6807411$	$n_1 = 1,0$	$n_4 = 3,5$
$a_2 = 1,84408259$	$a_5 = -15,9618719$	$n_2 = 1,5$	$n_5 = 4,0$
$a_3 = -11,7866497$	$a_6 = 1,80122502$	$n_3 = 3,0$	$n_6 = 7,5$

Tab. B.2: Parameter für die Dampfdruckgleichung (4.52).

C Berechnung der dynamischen Viskositäten

Die Berechnung der dynamischen Viskositäten η_i der reinen Komponenten erfolgt mit dem im VDI-Wärmeatlas [67] angegebenen Verfahren. Bei niedrigen Drücken von bis zu 10 bar kann die Viskosität demnach durch

$$\eta^0 = [(\eta\xi)^\mathrm{r} f_\mathrm{p}^\mathrm{o} f_\mathrm{Q}^\mathrm{o}]\frac{1}{\xi} \tag{C.1}$$

angenähert werden. Dabei gilt

$$(\eta\xi)^\mathrm{r} = 0,807\,T_\mathrm{r}^{0,618} - 0,357\,e^{-0,449\,T_\mathrm{r}} + 0,340\,e^{-4,058\,T_\mathrm{r}} + 0,018 \tag{C.2}$$

und

$$\xi = \frac{[T_\mathrm{c}/\mathrm{K}]^{1/6}\,[R/(\mathrm{J/kmol\,K})]^{1/6}\,[N_\mathrm{A}/(1/\mathrm{kmol})]^{1/3}}{[M/(\mathrm{kg/kmol})9^{1/2}\,[p_\mathrm{c}/(\mathrm{N/m^2})]^{2/3}}, \tag{C.3}$$

wobei die Größen in den angegebenen Einheiten einzusetzen sind.
Die Polarität eines Stoffes kennzeichnet das reduzierte Dipolmoment

$$\mu_\mathrm{r} = \frac{\mu^2 p_\mathrm{c}}{(kT_\mathrm{c})^2} \tag{C.4}$$

und für den Polaritätsfaktor gilt

$$0 < \mu_\mathrm{r} \leq 0,022: \qquad f_\mathrm{p}^\mathrm{o} = 1 \tag{C.5}$$

$$0,022 \leq \mu_\mathrm{r} < 0,075: \qquad f_\mathrm{p}^\mathrm{o} = 1 + 30,55[(0,292 - Z_\mathrm{c})]^{1,72} \tag{C.6}$$

$$0,075 \leq \mu_\mathrm{r}: \qquad f_\mathrm{p}^\mathrm{o} = 1 + 30,55[(0,292 - Z_\mathrm{c})]^{1,72} \cdot (|0,96 + 0,1(T_\mathrm{r} - 0,7)|). \tag{C.7}$$

Der Quantenfaktor beträgt

$$\text{für } H_2O,\ O_2,\ N_2: \qquad f_\mathrm{Q}^\mathrm{o} = 1 \tag{C.8}$$

$$\text{für } H_2: \qquad f_\mathrm{Q}^\mathrm{o} = 1,22 \cdot 0,76^{0,15}(1 + 0,00385[(T_\mathrm{r} - 12)^2]^{1/M} \cdot \mathrm{sgn}(T_\mathrm{r} - 12)). \tag{C.9}$$

Für die reduzierte Temperatur gilt

$$T_\mathrm{r} = \frac{T}{T_\mathrm{c}}. \tag{C.10}$$

In Tabelle C.3 sind die benötigten Stoffwerte für die vorkommenden Substanzen aufgeführt.

	p_c [Pa]	T_c [K]	Z_c [-]	μ [Debye]
H_2	13,0e5	33,20	0,306	0,0
H_2O	221e5	647,3	0,235	1,8
O_2	50,4e5	154,6	0,288	0,0
N_2	33,9e5	126,2	0,290	0,0

Tab. C.3: Stoffdaten für die Berechnung der dynamischen Viskositäten.

D Umformung der Dusty-Gas-Modellgleichungen

Die Partialdruckverläufe werden mit Gl. (4.19) des Dusty-Gas-Modells

$$-\frac{\mathrm{d}p_\mathrm{i}}{\mathrm{d}z} - \frac{B_\mathrm{o} p_\mathrm{i}}{\eta D_\mathrm{i}^{\mathrm{Kn,e}}} \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}z} = RT \left[\frac{J_\mathrm{i}}{D_\mathrm{i}^{\mathrm{Kn,e}}} + \sum_{j=1}^{N} \frac{x_\mathrm{j} J_\mathrm{i} - x_\mathrm{i} J_\mathrm{j}}{Đ_\mathrm{ij}^\mathrm{e}} \right], \tag{D.1}$$

berechnet. Um das Differentialgleichungssystem mit den NAG-Routinen D02PCF und D02PVF lösen zu können, müssen die n Gleichungen in die Form

$$\frac{dp_\mathrm{i}}{dz} = f(p_1(z), ..., p_\mathrm{n}(z)) \qquad \text{für } i = 1...n \tag{D.2}$$

gebracht werden.

Im Folgenden werden die erforderlichen Umformungen für das Dreistoffsystem (O_2, H_2O, N_2) auf der Kathodenseite vorgestellt. Für eine übersichtlichere Darstellung werden die Indizes

$$\begin{aligned} 1 &- \mathrm{O_2} \\ 2 &- \mathrm{H_2O} \\ 3 &- \mathrm{N_2} \end{aligned}$$

verwendet.

Es werden folgende Parameter definiert:

$$\begin{aligned}
C1 &= Bo/(\eta\, D_1^{\mathrm{Kn,e}}) \\
C2 &= R\,T\, J_1/D_1^{\mathrm{Kn,e}} \\
C3 &= R\,T\, J_1/Đ_{12}^\mathrm{e} \\
C4 &= -R\,T\, J_2/Đ_{12}^\mathrm{e} \\
C5 &= R\,T\, J_1/Đ_{13}^\mathrm{e} \\
C6 &= Bo/(\eta\, D_2^{\mathrm{Kn,e}}) \\
C7 &= R\,T\, J_2/D_2^{\mathrm{Kn,e}} \\
C8 &= R\,T\, J_2/Đ_{21}^\mathrm{e} \\
C9 &= -R\,T\, J_1/Đ_{21}^\mathrm{e} \\
C10 &= R\,T\, J_2/Đ_{23}^\mathrm{e}
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
C11 &= Bo/(\eta\, D_3^{\mathrm{Kn,e}}) \\
C12 &= R\,T\,(-J_1/Đ_{31}^{\mathrm{e}} - J_2/Đ_{32}^{\mathrm{e}}) \\
C13 &= C2 + C3 \cdot p_2/(p_1+p_2+p_3) + C4 \cdot p_1/(p_1+p_2+p_3) + C5 \cdot p_3/(p_1+p_2+p_3) \\
C14 &= C7 + C8 \cdot p_1/(p_1+p_2+p_3) + C9 \cdot p_2/(p_1+p_2+p_3) + C10 \cdot p_3/(p_1+p_2+p_3) \\
C15 &= -C12 \cdot p_3/((1+C11 \cdot p_3) \cdot (p_1+p_2+p_3)) \\
C16 &= -C11 \cdot p_3/(1+C11 \cdot p_3) \\
C17 &= 1 + C6 \cdot p_2) + C6 \cdot p_2 \cdot C16 \\
C18 &= C14 + C6 \cdot p_2 \cdot C15 \\
C19 &= C6 \cdot p_2 \cdot (1+C16) \\
C20 &= C13 - C1 \cdot p_1 \cdot C18/C17 + C1 \cdot p_1 \cdot C15 - C1 \cdot p_1 \cdot C16 \cdot C18/C17 \\
C21 &= -(C1 \cdot p_1 \cdot C19/C17 + C1 \cdot p_1 \cdot C16 \cdot C19/C17 - C1 \cdot p_1 \cdot C16)
\end{aligned}
$$

Mit diesen Definitionen können die Gleichungen (D.1) zu

$$\frac{dp_1}{dz} = -\frac{C20}{(1+C1\,p_1)(1+C21/(1+C1\,p_1))} \tag{D.3}$$

$$\frac{dp_2}{dz} = -\frac{C18}{C17} - \frac{C19}{C17}\frac{dp_1}{dz} \tag{D.4}$$

$$\frac{dp_3}{dz} = C15 + C16 \cdot (\frac{dp_1}{dz} + \frac{dp_2}{dz}) \tag{D.5}$$

umgeformt werden.

E Allgemeine Transportgleichung für die el. Stromdichte in der Membran

In diesem Teil wird die Herleitung von Gl. (4.67) mit den in Kapitel 4.4.5 verwendeten Beziehungen gezeigt. Die phänomenologische Transportgleichung für die elektrische Stromdichte lautet mit Gl. (4.55)

$$i = -\frac{L_{\phi\mathrm{q}}}{T^2}\frac{\partial T}{\partial \tilde{z}} - \frac{L_{\phi\mathrm{w}}}{T}\frac{\partial \mu_{\mathrm{H_2O}}}{\partial \tilde{z}} - \frac{L_{\phi\phi}}{T}\frac{\partial \phi}{\partial \tilde{z}}. \tag{E.1}$$

Mit Hilfe der Onsagerschen Reziprozitätsbeziehung und der Definition für den Peltierkoeffizienten $\pi = L_{\mathrm{q}\phi}/L_{\phi\phi}$ und der elektrischen Leitfähigkeit

$$\kappa = L_{\phi\phi}/T \qquad \text{bzw.} \quad L_{\phi\phi} = \kappa\, T \tag{E.2}$$

ergibt sich

$$L_{\phi\mathrm{q}} = \pi\kappa\, T. \tag{E.3}$$

Mit der Definition der Transportzahl für Wasser $t_{\mathrm{H_2O}} = \frac{F\, L_{\mathrm{w}\phi}}{L_{\phi\phi}}$ folgt

$$L_{\phi\mathrm{w}} = \frac{t_{\mathrm{H_2O}}\kappa\, T}{F}. \tag{E.4}$$

Einsetzen der Beziehungen E.2-E.4 für die phänomenologischen Koeffizienten in E.1 liefert Gl. (4.67)

$$i = -\frac{(\pi\cdot\kappa)}{T}\frac{\partial T}{\partial \tilde{z}} - \frac{(t_{\mathrm{H_2O}}\cdot\kappa)}{F}\frac{\partial \mu_{\mathrm{H_2O}}}{\partial \tilde{z}} - \kappa\frac{\partial \phi}{\partial \tilde{z}}. \tag{E.5}$$

F Identität von l_{ww} und $\hat{l}_{\mathrm{ww}}$

Nach Gl. (4.63) gilt

$$l_{\mathrm{ww}} = \left(\frac{L_{\mathrm{ww}}}{T} - \frac{L_{\mathrm{w}\phi} L_{\phi\mathrm{w}}}{T L_{\phi\phi}} \right). \tag{F.1}$$

Mit den in Kapitel 4.4.5 hergeleiteten Beziehungen

$$t_{\mathrm{H_2O}} = \frac{F\, L_{\mathrm{w}\phi}}{L_{\phi\phi}} \tag{F.2}$$

und

$$L_{\phi\phi} = \kappa\, T \tag{F.3}$$

gilt unter Berücksichtigung der Onsagerschen Reziprozitätsbeziehung

$$\frac{L_{\mathrm{w}\phi} L_{\phi\mathrm{w}}}{T L_{\phi\phi}} = \frac{t_{\mathrm{H_2O}}^2 \kappa}{F^2}. \tag{F.4}$$

Durch Einsetzten dieser Beziehung in Gl. (F.1) erhält man Gl. (4.73), die Definition von $\hat{l}_{\mathrm{ww}}$.

Literaturverzeichnis

[1] **Ahrendts, J.**: *HÜTTE - Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften, 31.Aufl.*, Kapitel: Technische Thermodynamik (Springer, Berlin, BRD, 2000).

[2] **Amphlett, J. C. et al.**: Performance modeling oft the Ballard Mark IV solid polymer electrolyte fuel cell. Part I: Mechanistic model development. *Journal of the Electrochemical Society* 142 (1), 1995, 1-8.

[3] **Atkins, P. W.**: *Physikalische Chemie*, korrig. Nachdr. der 2. Aufl., (VCH, Weinheim, BRD, 1999).

[4] **Baehr, H. D.; Kabelac, S.**: *Thermodynamik*, 13.Auflage (Springer, Berlin, BRD, 2006).

[5] **Baschuk, J. J.; Li, X.**: Modeling of polymer electrolyte fuel cells with variable degrees of water flooding, *Journal of Power Sources* 86, 2003, 181-196.

[6] **Baschuk, J. J.; Rowe, A. M.; Li, X.**: Modeling and simulation of PEM fuel cells with CO poisoning, *Journal of Energy Resources Technology* 125, 2003, 94-100.

[7] **Bhatia, K. K.; Wang, C.-Y.**: Transient carbon monoxide poisoning of a polymer electrolyte fuel cell operating on diluted hydrogen feed, *Electrochimica Acta* 49, 2004, 2333-2341.

[8] **Berger, C.**: *Handbook of Fuel Cell Technology* (Prentice-Hall, New Jersey, USA, 1968) (Springer, Berlin, 2000).

[9] **Bernardi, D. M.; Verbrugge, M. W.**: A mathematical model of the solid-polymer-electrolyte fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society* 139 (9), 1992, 2477-2491.

[10] **Bevers, D.**: *Elektroden-Membran Verbundstrukturen für Membran-Brennstoffzellen*, Dissertation, Universität Stuttgart, (VDI, Düsseldorf, BRD, 1998).

[11] **Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. N.**: *Transport Phenomena* (Wiley, New York, USA, 2004).

[12] **Bockris, J. O'M; Srinivasan, S.**: Elucidation of the mechanism of electrolytic hydrogen evolution by the use of H-T separation factors, *Electrochimica Acta* 9 (1), 1964, 31-44.

[13] **Bockris, J. O'M; Srinivasan, S.**: *Fuel Cells: Their Electrochemistry*, (McGraw-Hill, New York, USA, 1969).

[14] **Bossel, U.**: *The Birth of the Fuel Cell 1835 - 1845.*, (Ed. Kinzel, Göttingen, BRD, 2000).

[15] **Breiter, M. W.**: Reaction mechanism of the H_2 oxidation/evolution reaction. Ersch. in *Handbook of Fuel Cells Vol.2*, (Wiley, Chichester, 2004), Herausgeber: Vielstich, Lamm, Gasteiger.

[16] **Broka, K.; Ekdunge, P.**: Oxygen and hydrogen permeation properties and water uptake of Nafion® 117 membrane and recast film for PEM fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1), 1997, 117-123.

[17] **Büchi, F. N.; Scherer, G. G.**: Investigation of the transversal water profile in Nafion membranes in polymer electrolyte fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society* 148 (3), 2001, A183-A188.

[18] **Buie, C. R.; Posner, J. D.; Fabian, T.; Cha, S.-W.; Kim, D.; Prinz, F. B.; Eaton, J. K.; Santiago, J. G.**: Water management in proton exchange membrane fuel cells using integrated electroosmotic pumping. *Journal of Power Sources* 161, 2006, 191-202.

[19] **Burghardt, A.**: Transport phenomena and chemical reactions in porous catalysts for multicomponent and multireaction systems, *Chemical Engineering and Processing* 20 (5), 1986, 229-244.

[20] **Callen, H. B.**: *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, 2.ed. (Wiley, New York, USA, 1985) .

[21] **Camara, G.A.; Ticianelli, E. A.; Mukerjee, S.; Lee, S.J.; McBreen, J.**: The CO poisoning mechanism of the hydrogen oxidation reaction in proton exchange membrane fuel cells, *Journal of The Electrochemical Society* 149 (6), 2002, A748-A753.

[22] **Choi, P.; Datta, R.**: Sorption in proton-exchange membranes - An explanation of Schroeder's Paradox, *Journal of the Electrochemical Society* 150 (12), 2003, E601-E607.

[23] **Eikerling, M. H.; Kharkats, Y. I.; Kornyshev, A. A.; Volfkovich, Y. M.**: Phenomenological theory of electro-osmotic effect and water management in polymer electrolyte proton conducting membranes, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (8), 1998, 2684-2699. 203-213.

[24] **Eikerling, M. H.**: *Modellierung der Elektrophysikalischen Eigenschaften der Struktur und Funktion von Niedertemperatur-Ionenaustauschmembranen.*, Dissertation, TU München, München, 1999.

[25] **Erdey-Gruz, T.; Volmer, M**: Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung, *Zeitschrift für physikalische Chemie A*, 150, 1930, 203-213.

[26] **Fontanella, J. J.; Wintersgill, M. C.; Chen, R. S.; Wu, Y.; Greenbaum, S. G.**: Charge transport and water molecular motion in variable molecular weight Nafion membranes: High pressure electrical conductivity and NMR, *Electrochimica Acta*, 40 (13-14), 1995, 2321-2326.

[27] **Førland, K. S.; Førland, T.; Ratkje, S. K.**: *Irreversible Thermodynamics - Theory and Applications*, (John Wiley, New York, USA, 1988).

[28] **Fuller, T. F.**: *Solid Polymer-electrolyte Fuel Cells*, Dissertation, University of California, Berkeley, USA, 1992.

[29] **Fuller, T. F.; Newman, J.**: Experimental determination of the transport number of water in Nafion 117 membrane. *Journal of the Electrochemical Society*, 139 (5), 1992, 1332-1337.

[30] **Fuller, E. N.; Schettler, P. D.; Giddings, J.C.**: A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Industrial and Engineering Chemistry* 58, 1966, 19-27.

[31] **Futerko, P.; Hsing, I.-M.**: Two-dimensional finit element method study of the resistance of membranes in polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta* 45, 2000, 1741-1751.

[32] **Gasteiger, H.A.; Gu, W.; Makharia, R.; Mathias M. F.; Sompalli, B.**: Beginning-of-life MEA performance - Efficiency loss contributions. Ersch. in *Handbook of Fuel Cells Vol.3*, (Wiley, Chichester, UK, 2004), Herausgeber: Vielstich, Lamm, Gasteiger.

[33] **Gates, C. M.; Newman, J.**: Equilibrium and diffusion of methanol and water in a Nafion 117 membrane. *AIChE Journal*, 46 (10), 2000, 2076 - 2085.

[34] **Gattrell, M.; MacDougall, B.**: Reaction mechanisms of the O_2 reduction/evolution reaction. Ersch. in *Handbook of Fuel Cells Vol.2*, (Wiley, Chichester, 2004), Herausgeber: Vielstich, Lamm, Gasteiger.

[35] **Ge, S. H.; Li, X. G.; Hsing, I.M.**: Water management in PEMFCs using absorbent wicks. *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (9), 2004, B523-B528.

[36] **Gileadi, E.; Kirowa-Eisner, E.; Penciner, J.**: *Interfacial Electrochemistry* (Addison-Wesley, Massachusetts, USA, 1975).

[37] **Gottesfeld, S.; Zawodzinski, T. A.**: Polymer Electrolyte Fuel Cells. Ersch. in *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, (Wiley-VCH, Weinheim, 1997), Herausgeber: Alkire, Gerischer, Kolb, Tobias.

[38] **Groot, S. R. de; Mazur, P.**: *Grundlagen der Thermodynamik irreversibler Prozesse* (Bibliographisches Institut, Mannheim, 1969).

[39] **Gurau, V.; Liu, H.; Kakaç**: Two-dimensional model for proton exchange membrane fuel cells. *AIChE Journal*, 44 (11), 1998, 2410-2422.

[40] **Gurau, V.; Barbir, F.; Liu, H.**: An analytical solution of a half-cell model for PEM fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (7), 2000, 2468-2477.

[41] **Gyarmati, I.**: *Non-Equilibrium Thermodynamics : Field Theory and Variational Principles* (Springer, Berlin, BRD, 1970).

[42] **Haase, R.**: *Thermodynamik der Irreversiblen Prozesse* (Steinkopff, Darmstadt, BRD, 1963).

[43] **Hamann, C. H.; Vielstich W.**: *Elektrochemie*, 3. Auflage (Wiley-VCH, Weinheim, BRD, 2003).

[44] **Hamnett, A.**: Thermodynamics of electrodes and cells. Ersch. in *Handbook of Fuel Cells Vol.1*, (Wiley, Chichester, UK, 2004), Herausgeber: Vielstich, Lamm, Gasteiger.

[45] **Hamnett, A.**: Kinetics of electrochemical reactions. Ersch. in *Handbook of Fuel Cells Vol.1*, (Wiley, Chichester, UK, 2004), Herausgeber: Vielstich, Lamm, Gasteiger.

[46] **Heyrowsky, J.**: Eine Theorie der Überspannung. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 46, 1927, 582-585.

[47] **Hinatsu, J. T.; Mizuhata, M.; Takenaka, H.**: Water uptake of perfluorosulfonic acid membranes from liquid water and water vapor. *Journal of the Electrochemical Society*, 141 (6), 1994, 1493-1498.

[48] **Hoogers, G.**: *Fuel Cell Technology Handbook*, (CRC Press, Boca Raton, USA, 2003).

[49] **Horiuti, J.; Keii, T.; Hirota, K.**: Mechanism of hydrogen electrode of mercury. Electrochemical mechanism. *Journal of the Research Institute for Catalysis*, 2 (1), 1951, 1-72.

[50] **Hu, M.; Gu, A.; Wang, M. Zhu, X.; Yu, L.**: Three dimensional, two phase flow mathematical model for PEM fuel cell: Part I. Model development. *Energy Conversion & Management* 45, 2004, 1861-1882.

[51] **Hu, M.; Gu, A.; Wang, M. Zhu, X.; Yu, L.**: Three dimensional, two phase flow mathematical model for PEM fuel cell: Part II. Analysis and discussion of the internal transport mechanisms. *Energy Conversion & Management* 45, 2004, 1883-1916.

[52] **Jackson, R.**: *Transport in Porous Catalysts* (Elsevier, New York, USA, 1977).

[53] **Janssen, G. J. M.; Overvelde, M. L. J.**: Water transport in the proton-exchange-membrane fuel cell: Measurements of the effective drag coefficient, *Journal of Power Sources* 101, 2001, 117-125.

[54] **Ju, H.; Meng, H.; Wang, C.-Y.**: A single phase, non isothermal model for PEM fuel cells. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48, 2005, 1303-1315.

[55] **Keil, F.**: Diffusion und chemische Reaktion in der Gas/Feststoff-Katalyse, Teil I. *Chemische Technik* 45, 1993, 67-77.

[56] **Kjelstrup, S.; Røsjorde, A.**: Local Entropy Production, Heat and Water Fluxes out of a One-dimensional Polymer Electrolyte Fuel Cell. *Proceedings of ECOS 2003*, Kopenhagen, Dänemark, 2003, 921-928.

[57] **Kjelstrup, S.; Okada, T; Ottoy, M.**: Water, Ion and Entropy Transport in Ion-Exchange Membranes. Ersch. in *Surface Chemistry and Electrochemistry of Membranes*,(M. Dekker, New York, USA, 1999), Editor: Sorensen, 455-481.

[58] **Kjelstrup, S.; Vie, P. J. S.**: Irreversible Thermodynamics of Membrane Surface Transport with Application to Polymer Fuel Cells. Ersch. in *Surface Chemistry and Electrochemistry of Membranes*,(M. Dekker, New York, USA, 1999), Editor: Sorensen, 483-510.

[59] **Knudsen, M.**: Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren. *Annalen der Physik* 28, 1909, 75-130.

[60] **Krishna, R.**: Problems and pitfalls in the use of the Fick formulation for intraparticle diffusion, *Chemical Engineering Sciience* 48 (5), 1993, 845-861.

[61] **Kulikovsky, A. A.**: Quasi-3D modeling of water transport in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society* 150 (11), 2003, A1432-A1439.

[62] **Kurzweil, P.**: *Brennstoffzellentechnik* (Vieweg, Wiesbaden, BRD, 2003).

[63] **Larminie, J.; Dicks, A.**: *Fuel Cell Systems Explainded*, 2. ed., (Wiley, Chichester, UK, 2005)

[64] **Liao, J.**: *Stofftransport und Reaktion im porösen Katalysatorpellet*, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart, BRD 1994.

[65] **Linnemann, C.**: *Thermodynamic Analysis of Fuel Cells*, Dissertation, Universität Hannover, Hannover, BRD, (Shaker Verlag, Aachen, 2003).

[66] **Liu, H.; Zhou, T.; Cheng, P.**: Transport phenomena analysis in proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Heat Transfer* 127 (12), 2005, 1363-1379.

[67] **Lucas, K.; Luckas, M**: *VDI-Wärmeatlas*, Abschnitt Da: Berechnungsmethoden für Stoffeigenschaften, 9.Auflage (Springer, Berlin, 2002).

[68] **Maggio, G.; Recupero, V.; Mantegazza, C.**: Modelling of temperature distribution in a solid polymer electrolyte fuel cell stack. *Journal of Power Sources* 62, 1996, 167-174.

[69] **Maggio, G.; Recupero, V.; Pino L.**: Modeling polymer electrolyte fuel cells: An innovative approach, *Journal of Power Sources* 101 (2), 2001, 275-286.

[70] **Martz, N.**: *Strukturelle und elektrochemische Charakterisierung von Pt/X-Katalysatoren für Membran-Brennstoffzellen*, Dissertation TU Darmstadt, BRD, 2004.

[71] **Mason, E. A.; Evans, R. B. III.**: Graham's laws: Simple demonstrations of gases in motion: Part I, Theory, *Journal of Chemical Education* 46, 1969, 358.

[72] **Mason, E. A.; Evans, R. B. III.**: Graham's laws: Simple demonstrations of gases in motion: Part II, Experiments, *Journal of Chemical Education* 46, 1969, 423.

[73] **Maxwell, J. C.**: On the dynamical theory of gases, *Philosphical Transactions of the Royal Society* 157, 1866, 49-88.

[74] **Mazumder, S.; Cole, J. V.**: Rigorous 3-D mathematical modeling of PEM fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society* 150 (11), 2003, A1503-A1509.

[75] **Meier, F., Eigenberger, G.**: Transport parameters for the modelling of water transport in ionomer membranes for PEM-fuel cells, *Electrochimica Acta* 49, 2004, 1731-1742.

[76] **Meier, F.**: *Stofftransport in Polymer-Membranen für Brennstoffzellen - experimentelle Untersuchung, Modellierung und Simulation*, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart, BRD, (Logos, Berlin, 2004).

[77] **Mohr P. J.; Taylor, B. N.**: CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2002, *Reviews of modern Physics* 77, 2005.

[78] **Morris, D. R.; Sun, X.**: Water-sorption and transport properties of Nafion 117 H, *Journal of Applied Polymer Science*, 50 (8), 1993, 1445-1452.

[79] **Mosig, J.**: *Dreidimensionale mathematische Modellierung einer Brennstoffzelle mit Protonen-Austausch-Membran (PEMFC)*, Dissertation, TH Aachen, AAchen, BRD, 1997.

[80] **Motupally, S.; Becker, A. J.; Weidner, J. W.**: Diffusion of water in Nafion 115 membranes. *Journal of the Electrochemical Society* 147 (9), 2000, 3171-3177.

[81] **Murgia, G; Pisani, L.; Valentini, M.; D'Aguanno, B.**: Electrochemistry and mass transport in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society* 149 (1), 2002, A31-A38.

[82] **Neubrand, W.**: *Modellbildung und Simulation von Elektromembranverfahren*, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgert, BRD, (Logos, Berlin, 1999).

[83] **Newman, J. S.; Thomas-Alyea, K. E.**: *Electrochemical Systems* (Wiley-Interscience, Hoboken, USA, 2004).

[84] **Nguyen, T. V.; White, R. E.**: A water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society* 140 (8), 1993, 2178-2186.

[85] **Nguyen, P. T.; Berning, T.; Djilali, N.**: Computational model of a PEM fuel cell with serpentine gas flow channels. *Journal of Power Sources* 130, 2004, 149-157.

[86] **Okada, T.; Xie, G.; Tanabe, Y.**: Theory of water management at the anode side of polymer electrolyte fuel cell membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 413, 1996, 49-66.

[87] **Okada, T.; Xie, G.; Meeg, M.**: Simulation for water management in membranes for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta* 43 (14-15), 1998, 2141-2155.

[88] **Ouwerkerk, C.**: *Theory of Macroscopic Systems* (Springer, Berlin, BRD, 1991)

[89] **Parthasarathy, A.; Martin, C. R.; Srinivasan, S.**: Investigations of the O_2 reduction reaction at the platinum/Nafion® interface using a solid-state electrochemical cell. *Journal of the Electrochemical Society* 138 (4), 1991, 916-921.

[90] **Parthasarathy, A.; Srinivasan, S.; Appleby, A. J.**: Pressure dependence of the oxygen reduction reaction at the platinum microelectrode/Nafion® interface: Electrode kinetics and mass transport. *Journal of the Electrochemical Society* 139 (10), 1992, 2856-2862.

[91] **Parthasarathy, A.; Srinivasan, S.; Appleby, A. J.; Martin, C. R.**: Temperature dependence of the electrode kinetics of oxygen reduction at the platinum/Nafion® Interface - A microelectrode investigation. *Journal of the Electrochemical Society* 139 (9), 1992, 2530-2537.

[92] **Parthasarathy, A.; Davé, B.; Srinivasan, S.; Appleby, A. J.**: The platinum microelectrode/Nafion® interface: An electrochemical impedance spectroscopic analysis of oxygen reduction kinetics and Nafion characteristics. *Journal of the Electrochemical Society* 139 (6), 1992, 1634-1641.

[93] **Pinatauro, P. N.; Bennion, D. N.**: Mass transport of electrolytes in membranes. 1. Development of Mathematical Transport Model, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 23, 1984, 230-234.

[94] **Plewinski, B.**: *HÜTTE - Die Grundlagen der Ingenieurwissenschaften, 31.Aufl.*, Kapitel: Chemie (Springer, Berlin, BRD, 2000).

[95] **Ratkje, S. K.; Møller-Holst, S.**: Exergy efficiency and local heat production in solid oxide fuel cells. *Electrochimica Acta* 38 (2-3), 1993, 447-453.

[96] **Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E.**: *The Properties of Gases and Liquids*(McGraw-Hill, New York, USA, 1988).

[97] **Rieckmann, C.**: *Lösung des Problems der Diffusion und Reaktion in dreidimensionalen Porennetzwerken für allgemeine Kinetiken - Theoretische und experimentelle Untersuchungen*, Dissertation, TU Hamburg-Harburg, Hamburg, BRD, 1997

[98] **Rosen, M. A.**: Comparison based on energy and exergy analyses of the potential cogeneration efficiencies for fuel cells and other clectricity generation devices. *International Journal of Hydrogen Energy* 15 (4), 1990, 267-274.

[99] **Ross, P.**: Electrode surface science: A physical basis for understanding the hydrogen and oxygen reaction on Pt group Metal Electrode surfaces. *Proceedings*

of the Workshop on the Electrocatalysis of Fuel Cell reactions. 79-2, New York 1978, The Electrochemical Society.

[100] **Rowe, A.; Xianguo, L.**: Mathematical modeling of proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 102 (1-2), 2001, 82-96.

[101] **Schmidt, V. M.**: *Elektrochemische Verfahrenstechnik - Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozeßoptimierung*(Wiley-VCH, Weinheim, BRD, 2003).

[102] **Shan, Y.; Choe, S.-Y.**: Computation of Dehydration Effects of the Membrane in a PEM Fuel Cell. *Proceedings of FUELCELL2005,* Third International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology, 23.-25. Mai 2005, Ypsilanti, Michigan, USA.

[103] **Springer, T. E.; Zawodzinski, T. A.; Gottesfeld, S.** : Polymer Electrolyte Fuel Cell Model. *Journal of the Electrochemical Society* 138 (8), 1991, 2334-2342.

[104] **Stefan, J.**: Über das Gleichgewicht und die Bewegung, insbesondere die Diffusion von Gasmengen, *Sitzungsbericht der Akademie der Wissenschaft Wien*, 63, 1871, 63-124.

[105] **Stephan, K.; Mayinger, F.**: *Thermodynamik, 2 Mehrstoffsysteme* (Springer, Berlin, BRD, 1999).

[106] **Stonehart, P.; Ross, P. N.**: The use of porous electrodes to obtain kinetic rate constants for rapid reactions and adsorption isotherms of poisons. *Electrochimica Acta* 21, 1976, 441-445.

[107] **Siebke, A.**: *Modellierung und numerische Simulation der Direktmethanol-Brennstoffzelle*, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart, BRD, (VDI, Düsseldorf, 2003).

[108] **Tafel, J.**: Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung, *Zeitschrift für physikalische Chemie* 50, 1905, 641 - 712.

[109] **Taylor, R.; Krishna, R.**: *Multicomponent Mass Transfer*(Wiley, New York, USA, 1993).

[110] **Van den Oosterkamp, P. F.; Goorse, A. A.; Blomen, L. J. M. J.**: Review on an energy and exergy analysis of a fuel cell system. *Journal of Power Sources* 41, 1993, 239-252.

[111] **Vermeijlen, J. J. T. T.**: *Behaviour of Hydrogen Gas Diffusion Anodes.* Dissertation TU Eindhoven, Eindhoven, Holland, 1994.

[112] **Vermeijlen, J. J. T. T.; Janssen, L. J. J.; Visser, G. J.**: Mechanism of hydrogen oxidation on platinum-loaded gas diffusion electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 1997, 497-506.

[113] **Vetter, K. J.**: *Elektrochemische Kinetik* (Springer, Berlin, 1961).

[114] **Vie, P.J.S.**: *Characterization and Optimization of the Polymer Electrolyte Fuel Cell*, Dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norwegen, 2002.

[115] **Vogel, W.; Lundquist, J.; Ross, P.; Stonehart, P.**: 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*, 20, 1975, 79-93.

[116] **Wainright, J. S.; Litt, M. H.; Savinell, R. F.**: High-temperature membranes. Ersch. in *Handbook of Fuel Cells Vol.3*, (Wiley, Chichester, 2004), Herausgeber: Vielstich, Lamm, Gasteiger.

[117] **Wakizoe, M.; Velev, O. A.; Srinivasan, S.**: Analysis of proton exchange membrane fuel cell performance with alternate membranes. *Electrochimica Acta*, 40 (3), 1995, 335-344.

[118] **Wang, C.-Y.**: Fundamental models for fuel cell engineering. *Chemical Reviews*, 104, 2004, 4727-4766.

[119] **Watanabe, M.; Uchida, H.; Seki, Y.; Emori, M.**: Self-humidifying polymer electrolyte membranes for fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society* 143 (12), 1996, 3847-3852.

[120] **Weber, A. Z.; Newman, J.**: Modeling transport in polymer-electrolyte fuel cells. *Chemical Reviews* 104, 2004, 4679-4726.

[121] **Weber, A. Z.; Newman, J.**: Transport in polymer-electrolyte membranes. I. Physical model. *Journal of the Electrochemical Society* 150 (7), 2003, A1008-A1015.

[122] **Weber, A. Z.; Newman, J.**: Transport in polymer-electrolyte membranes. II. Mathematical model. *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2), 2004, A311-A325.

[123] **Weber, A. Z.; Newman, J.**: Transport in polymer-electrolyte membranes. III. Model validation in a simple fuel-cell model. *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2), 2004, A326-A339.

[124] **Wedler, G.**: *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 5.Aufl. (Wiley-VCH, Weinheim, BRD, 2004).

[125] **Wöhr, M.**: *Instationäres, thermodynamisches Verhalten der Polymermembran-Brennstoffzelle*, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart, BRD, (VDI, Düsseldorf, 2000).

[126] **Wöhr, M.; Bolwin, K. Schnurnberger, W.; Fischer, M.; Neubrand, W.; Eigenberger, G**: Dynamic modeling and simulation of a polymer membrane fuel cell including mass transport limitation, *International Journal of Hydrogen Energy* 23 (3), 1998, 213-218.

[127] **Wöhr, M.; Neubrand, W.**: Dynamic simulation of a polymer membrane fuel cell (PEFC), *Chemie Ingenieur Technik* 68 (7), 1996, 842-844.

[128] **Yeo, S. C.; Eisenberg, A.**: Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (Nafion) polymers. *Journal of Applied Polymer Science* 21, 1977, 875-898.

[129] **Zawodzinski, T. A.; Neeman, M.; Sillerud, L. A.; Gottesfeld, S.**: Determination of water diffusion coefficients in perfluorosulfonate ionomeric membranes, *Journal of Physical Chemistry* 95, 1991, 6040-6044.

[130] **Zawodzinski, T. A.; Derouin, C.; Radzinski, S.; Sherman, R. J.; Smith, V. T.; Springer, T. E.; Gottesfeld, S.**: Water uptake by and transport through Nafion® 117 membranes, *Journal of the Electochemical Society* 140 (4), 1993, 1041-1047.

[131] **Zawodzinski, T. A.; Davey, J.; Valerio, J.; Gottesfeld, S.**: The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes, *Electrochimica Acta* 40 (3), 1995, 297-302.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Marc René Siemer
Geburtstag/-ort:	17. Mai 1973 in Gehrden
Familienstand:	Verheiratet, 2 Kinder

Schulausbildung

1979 - 1985	Grundschule/Orientierungsstufe in Buchholz i.d.N.
1985 - 1992	Albert-Einstein-Gymnasium in Buchholz i.d.N.
05/1992	Allgemeine Hochschulreife

Hochschulstudium

08/1993 - 06/1994	Physikstudium an der Albert-Ludwigs-Universität in Freiburg
10/1994 - 12/2000	Maschinenbaustudium an der Universität Hannover Vertiefungsrichtung: Energie- und Verfahrenstechnik
09/1996	Vordiplom
12/2000	Diplom

Berufliche Tätigkeit

03/2001-03/2007	Wissenschaftlicher Assistent am Institut für Thermodynamik Helmut-Schmidt-Universität Universität der Bundeswehr Hamburg, unter Leitung von Prof. Dr.-Ing. S. Kabelac