1. Einleitung

Der Mensch hat mit dem Beginn der industriellen Revolution seinen wachsenden Energiebedarf durch fossile Energieträger gedeckt und zunehmend in den natürlichen Kreislauf der Natur eingegriffen. Als direkte Folge wird der so genannte Klimawandel mit einer globalen Temperaturerhöhung durch die weitere Steigerung der Treibhausgas[1]-Emissionen, die unter anderem aus der Verbrennung von fossilen Energieträgern resultieren, befürchtet. Um der Klimaveränderung entgegenzuwirken, haben die Industrienationen 1997 ein Klimaschutzabkommen verabschiedet. Im Kyoto-Protokoll hat Deutschland sich verpflichtet, ein Reduktionsziel von 21 % CO2-Äquivalenten zu erreichen [Nat97]. Neben dem Klimaschutz gibt des Weiteren die unerwünschte Abhängigkeit von den fossilen Energieträgern [Age10] und das vitale Interesse der Gesellschaft, den Energieverbrauch bei gleich bleibendem Wohlstand und steigendem Ölpreis [SZ03] durch mehr Effizienz zu verringern [Hen04], den Ausschlag zum nachhaltigen Umgang mit Energie.

Der Trend zur nachhaltigen Mobilität lässt die Automobilindustrie neue Antriebskonzepte entwickeln. Ein Konzept der Volkswagen AG ist die Elektrifizierung des Automobils durch einen Brennstoffzellenantrieb [(Hr09]. Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass er mit der direkten Umwandlung von chemischer in elektrische Energie nahezu keine lokalen Emissionen verursacht und dass der Wirkungsgrad[2] des Brennstoffzellenantriebes von 30 bis 40 % den eines Verbrennungsmotors von typischerweise 18 bis 24 % übertrifft [RRD11]. Der Brennstoffzellenantrieb nutzt die Besonderheiten des elektromotorischen Antriebs und bietet einem Batteriefahrzeug gegenüber eine schnellere Betankung und eine größere Reichweite.

Für diesen Antrieb favorisiert die Volkswagen AG die Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM)-Brennstoffzelle, die mit Luftsauerstoff und Wasserstoff betrieben wird. Beim Betrieb der Brennstoffzellen spielt der Wasserhaushalt eine entscheidende Rolle. Die Membranen der Brennstoffzellen trocknen aus, wenn die Reaktionsgase zu wenig Wasser in die Zellen einbringen, so dass der Protonenfluss durch die Membran und infolgedessen die Leistungsabgabe stark verringert werden. Tragen die Reaktionsgase zu viel Wasser in die Zellen ein, kann es zur

[1] CO_2, CH_4, N_2O und andere Gase
[2] Bezogen auf den neuen Europäischen Fahrzyklus (NEFZ)

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Kondensatbildung und aufgrund dessen ebenfalls zur Beeinträchtigung der Umsetzung des Wasserstoffs kommen.

In der vorliegenden Arbeit wird der Wasserhaushalt des Brennstoffzellenaggregats HyMotion4 optimiert. Der Fokus liegt auf den den Wasserhaushalt regulierenden Komponenten Membran-Luftbefeuchter und Kondensatabscheider sowie der Bestimmung von Betriebsbedingungen, die den stabilen Betrieb ohne Beeinträchtigung der Strömung durch Kondensat sicherstellen.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2. Stand der Technik

In diesem Kapitel wird der aktuelle Stand der Technik des Brennstoffzellenaggregats, dessen Wasserhaushaltes, der Einsatz von Kondensatabscheidern und Membranbefeuchtern vorgestellt.

2.1. Brennstoffzellenaggregat

2.1.1. Allgemeines

Das Brennstoffzellenaggregat[3] ist eine Spezifizierung des Brennstoffzellensystems[4]. Der Unterschied zwischen einem Brennstoffzellensystem und einem Brennstoffzellenaggregat ist im begrifflichen wie auch im technischen Sinn in der Kompaktheit der Anordnung zu sehen. Das Brennstoffzellenaggregat besteht aus der kompakten Anordnung der Brennstoffzellen und den Komponenten, die für die Bereitstellung und Konditionierung der Reaktionsgase und die Temperierung der Zellen benötigt werden.

In der Abbildung 2.1 sind der Aufbau und die Funktionsweise der PEM-Brennstoffzelle dargestellt. In der PEM-Brennstoffzelle wird die elektrochemische Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser durch die Einfügung der Protonaustauschmembran (PEM) zwischen die Anode und die Kathode in die beiden Teilschritte Oxidation (Elektronenabgabe) und Reduktion (Elektronenaufnahme) aufgeteilt. Da die PEM nicht elektrisch leitend ist, erfolgt eine Ladungstrennung, die als Spannungsquelle genutzt werden kann. Das Anodengas beinhaltet das Brenngas Wasserstoff, das dem anodenseitigen Katalysator über die Kanäle in der Bipolarplatte (BPP), die Gasdiffusionsschicht (GDL)[5] und die mikroporöse Schicht (MPL)[6] zugeführt wird. Die Umsetzung von Wasserstoffmolekülen H_2 in Protonen H^+ (vgl. Gleichung (2.1)) ermöglicht der Katalysator (z.B. Platin) unter Elektronenabgabe e^- in der Katalysatorschicht (CL)[7]. Über den mit dem Platin verbundenen Kohlenstoff werden die Elektronen durch die MPL und

[3] Lateinisch: aggregare bedeutet „ansammeln" oder „beigesellen".
[4] Spätlateinisch: systema bedeutet „aus mehreren Teilen zusammengesetzt u. gegliedert"
[5] Englisch: gas diffusion layer
[6] Englisch: microporous layer
[7] Englisch: catalyst layer

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

GDL über die Bipolarplatte zum Verbraucher geleitet. Die Protonen bewegen sich durch die PEM zur kathodenseitigen Katalysatorschicht der Brennstoffzelle, um mit dem Luftsauerstoff O_2 des Kathodengases und Elektronen Wasser zu bilden (vgl. Gleichung (2.2)). Die Gesamtreaktion ist in Gleichung (2.3) dargestellt.

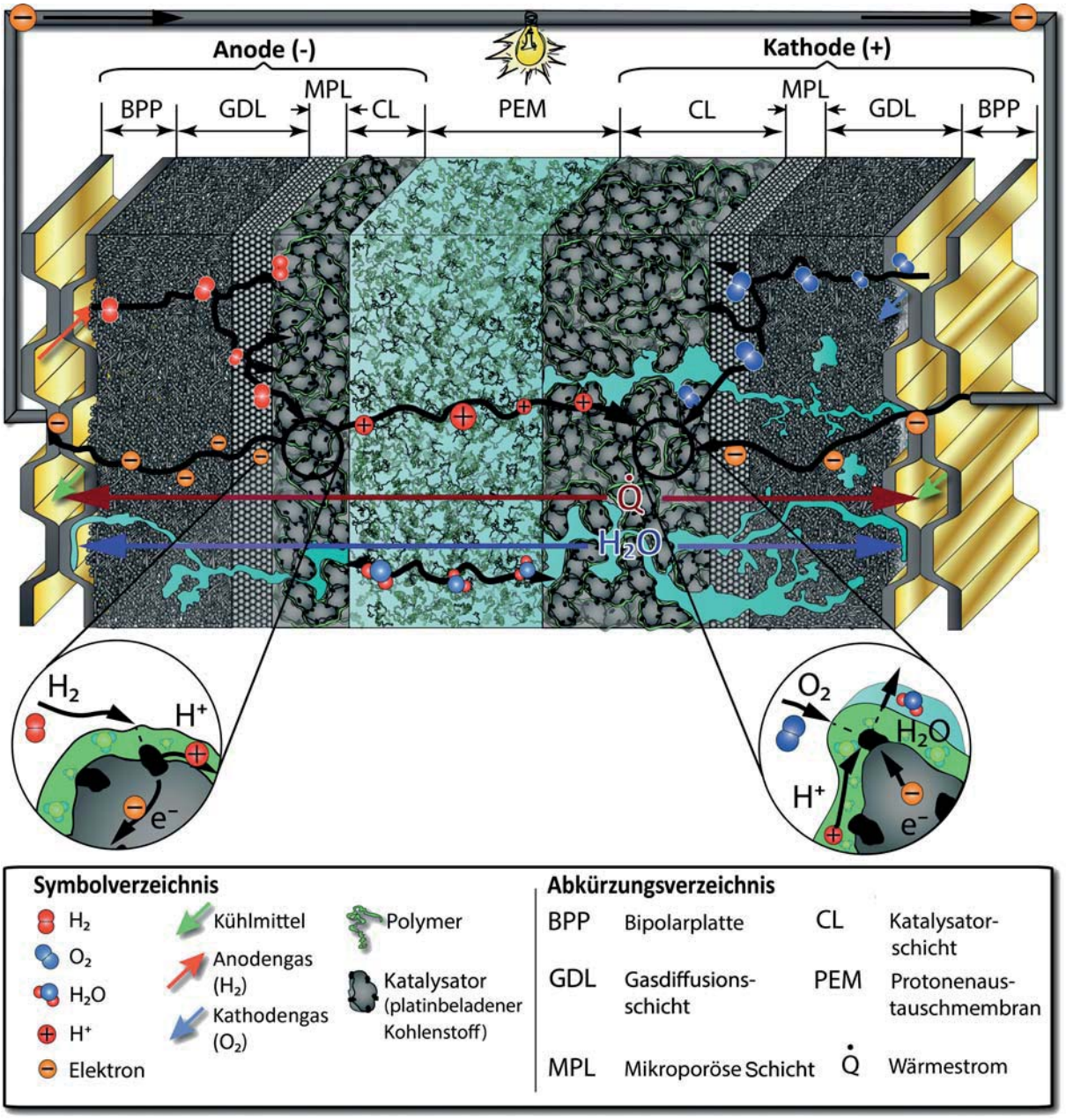

Abb. 2.1.: Aufbau und Funktionsweise der Protonenaustauschmembran (PEM)-Brennstoffzelle

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

$$\text{Oxidation} \quad : \quad 2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^- \tag{2.1}$$

$$\text{Reduktion} \quad : \quad O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O \tag{2.2}$$

$$\text{Gesamtreaktion} \quad : \quad 2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O \tag{2.3}$$

Das Produktwasser kann in dampfförmiger und flüssiger Form anfallen, da Betriebstemperatur und -druck ein Kondensieren zulassen. Zusätzlich wird unabhängig vom Sättigungszustand in der Kathode Wasser gebildet und aus dem Anodengas Wasserstoff für die Reaktion entnommen, wodurch die relative Feuchtigkeit beider Reaktionsgase erhöht wird. Bei der Reduktion fällt Wärme an (Wärmestrom $\dot{Q}$), die an das zirkulierende Kühlmedium abgegeben wird. Die Brennstoffzelle liefert eine lastpunktabhängige Spannung zwischen 1 V und 0,6 V. Um ein technisch anwendbares Spannungsniveau zu erreichen, werden die Brennstoffzellen in der Anordnung eines Stapels elektrisch in Reihe geschaltet. Ausführungen des Aufbaus von Brennstoffzellenstapeln sind in der verfügbaren Literatur [Rug03, Ben10, EK12] behandelt. Der Brennstoffzellenstapel ist das Kernelement des Brennstoffzellenaggregats. Ein vereinfachtes Schaltschema eines Brennstoffzellenaggregats[8] ist in der Abbildung 2.2 dargestellt. Die den Brennstoffzellenstapel umgebenen Bauteile können in

- Luftversorgung,
- Wasserstoffversorgung und
- Kühlung

gegliedert werden und dienen der Konditionierung (Druck, Temperatur und Gaszusammensetzung) der Reaktionsgase sowie Temperierung des Brennstoffzellenstapels. Die Reaktionsluft wird der Umgebung entnommen und gefiltert. Durch den Betrieb der Brennstoffzelle bei erhöhtem Druck wird die Konzentration der Reaktanten erhöht und infolgedessen die Zellspannung, der Wirkungsgrad und die Leistungsdichte gesteigert [LD03]. Der Verdichter erzeugt den durch die Drosselklappe eingestellten Betriebsdruck des Aggregats, liefert die erforderliche Reaktionsluft und ist der größte Eigenverbraucher des Aggregats. Die Reaktionsluft wird nach der Verdichtung abgekühlt, durch die Befeuchtereinheit befeuchtet und anschließend der Kathode der Brennstoffzellen zugeführt. Die Anoden des Brennstoffzellenstapels werden aus einem externen Druckbehälter mit Wasserstoff versorgt. Der Tankdruck wird von 700 bar auf 12 bar gedrosselt, bevor der Druckregler den Betriebsdruck vor der Strahlpumpe einstellt. Die Strahlpumpe und/oder das Rezirkulationsgebläse rezirkulieren das Anodenabgas. Die Anodenabgasrezirkulation dient der Rückgewinnung von thermischer und chemischer Energie während des Betriebs mit Wasserstoffüberschuss, wodurch die

[8] Der Brennstoffzellenstapel ist vereinfachend als einzelne Zelle dargestellt.

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

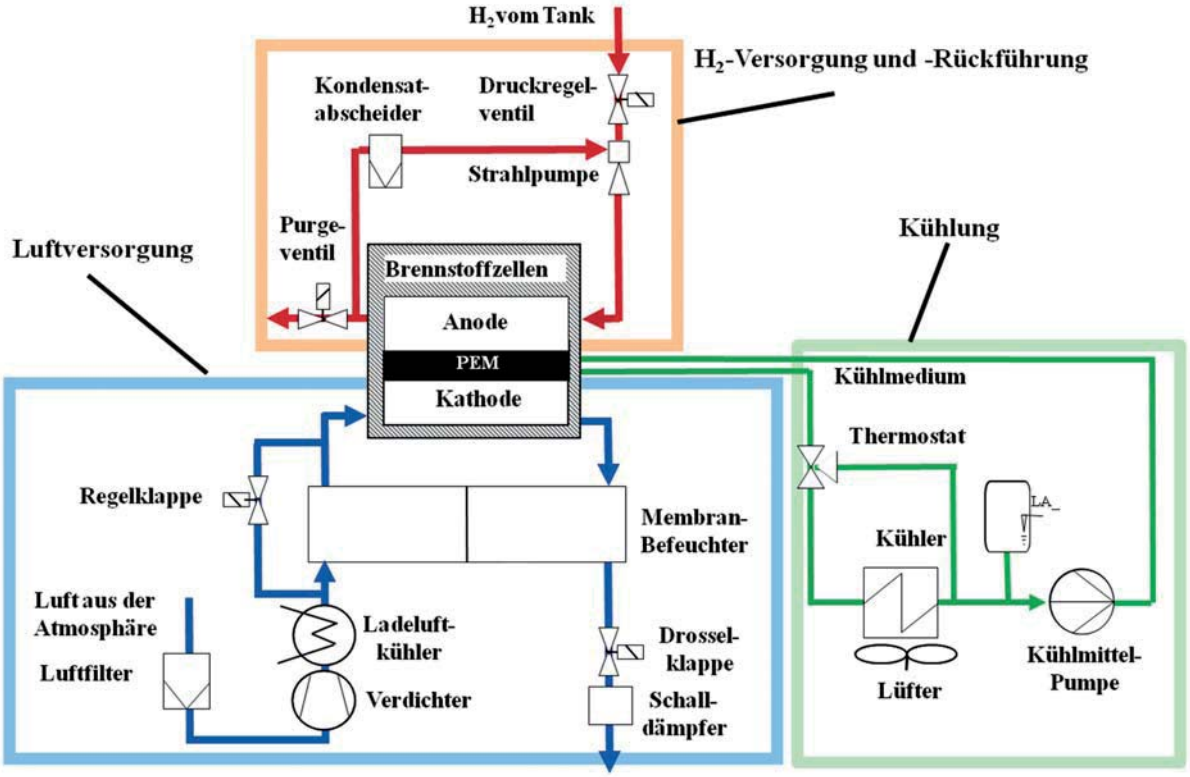

Abb. 2.2.: Vereinfachtes Fließbild des Brennstoffzellensystems

Gasversorgung des Stacks homogenisiert und von der Kathode durch die Membran diffundierendes Wasser abtransportiert wird. Aus den Anoden austretendes flüssiges Wasser wird in dem Kondensatabscheider aus der Gasströmung separiert. Das feuchte Anodenabgas wird dem Frischgas in der Strahlpumpe beigemengt, dient der Befeuchtung und trägt zur Aufrechterhaltung des Wasserhaushaltes bei. Aufgrund der Diffusion von Stickstoff durch die Membran reichert sich das Inertgas im Anodenrezirkulationskreislauf an. Experimentell bestimmte intrinsische Permeabilitäten für Stickstoff sind in [CP88, Mat09] angeführt. Diese Anreicherung bedeutet eine Beeinträchtigung der Reaktion und ihr wird entgegengewirkt, indem ein Teil des Gases über das Purge-Ventil[9] in die Umgebung abgelassen wird. Weiterhin unterstützt das Purgen das Austragen von Flüssigwasser. Über das Kühlsystem wird die entstehende Prozesswärme an die Umgebung abgeführt. Weiterhin werden durch die Kühlung die Medienströme temperiert und Nebenaggregate wie z.B. der Antriebsmotor des Luftverdichters gekühlt.

[9]Englisch für „Spül-Ventil"

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

2.1.2. Wasserhaushalt

Der Wasserhaushalt des Brennstoffzellenaggregats hat eine entscheidende Auswirkung auf die von den Zellen abgegebene elektrische Leistung. Das in den Gaswegen befindliche Wasser wirkt sich auf den Betrieb der Brennstoffzelle aus, weil die Protonenleitfähigkeit der PEM von deren Wassergehalt abhängt [CKL03, DWY+09].

Eine hohe Protonenleitfähigkeit bedeutet eine hohe Umsatzrate des Brenngases und damit einen hohen von den Brennstoffzellen abgegebenen elektrischen Strom. Der Wassergehalt der PEM wird durch das die PEM umgebende Wasser (in flüssiger oder dampfförmiger Form) bestimmt, das die Reaktionsgase enthalten. Die PEM-Brennstoffzellen werden bei Temperaturen von 70 °C bis 80 °C betrieben. Ab einer Betriebstemperatur von 50 °C bis 60 °C erreicht aber eine PEM trotz Reaktion auf der Kathodenseite der Zellen bei Zufuhr trockener Reaktionsgase nicht mehr 100 % Feuchtigkeit und daher nicht mehr die mögliche Leistung [LD03]. Der Luftbefeuchter und die Rezirkulation des Anodenabgases können zur Befeuchtung der Reaktionsluft und zur Anreicherung von Wasser im Anodenrezirkulationskreislauf und damit zur Leistungssteigerung eingesetzt werden [Sch07]. Dadurch, dass das Kühlmedium parallel[10] mit der Reaktionsluft durch die Brennstoffzellen geführt wird, stellt sich eine Temperaturerhöhung in Strömungsrichtung von bis zu 10 °C ein, die ebenso wie die Vergrößerung des Luftstromes bewirkt, dass sich die Wasseraufnahmefähigkeit der Reaktionsluft erhöht. Zwei Transportmechanismen bestimmen die Wasserbewegung durch die Membran maßgeblich. Aufgrund der Partialdruckunterschiede permeiert Wasser durch die PEM geringer Dicke zur Anode in das in entgegengesetzter Richtung geführte[11] und üblicherweise trockenere Anodengas (vgl. Gleichung (2.18) in Abschnitt 2.2.3). Mit dem Protonenstrom werden Wassermoleküle zurück zur Kathode bewegt. Dieser Vorgang wird als *elektro-osmotic drag*[12] bezeichnet. Üblicherweise werden durch diesen Vorgang zwischen ein und fünf Wassermoleküle mit einem H^+-Proton mitgerissen [SZG91, Got01]. Die beiden Transportmechanismen bestimmen die Richtung und den Betrag des sich effektiv durch die PEM bewegenden Wassers (vgl. Abbildung 2.1). Das Temperaturgefälle in Strömungsrichtung bewirkt ebenso wie der Verbrauch an Wasserstoff eine Zunahme der relativen Feuchtigkeit.

Wird der Betrieb der PEM mit höchsten Wassergehalten angestrebt, kann es andererseits durch die sich in den Zellen örtlich und zeitlich verändernden Zustandsgrößen und Stoffmengen zur Kondensatbildung kommen. Die Kondensatbildung in den Kanälen und porösen Schichten der Brennstoffzelle beeinträchtigt den

[10] Betriebsweise HyMotion4
[11] Betriebsweise HyMotion4
[12] Englisch für „elektro-osmotisches Mitreißen"

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Zustrom der Reaktionsgase und verringert damit die von den Zellen abgegebene elektrische Leistung [Hak06, Pei03, LD03, PKSL00]. Die Abbildung 2.3 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Kondensatbildung (links) und der Verringerung der Wasserstoffumsetzung, die sich in einer geringeren Stromdichte (Mitte) und einer geringeren Temperatur (rechts) auswirkt.

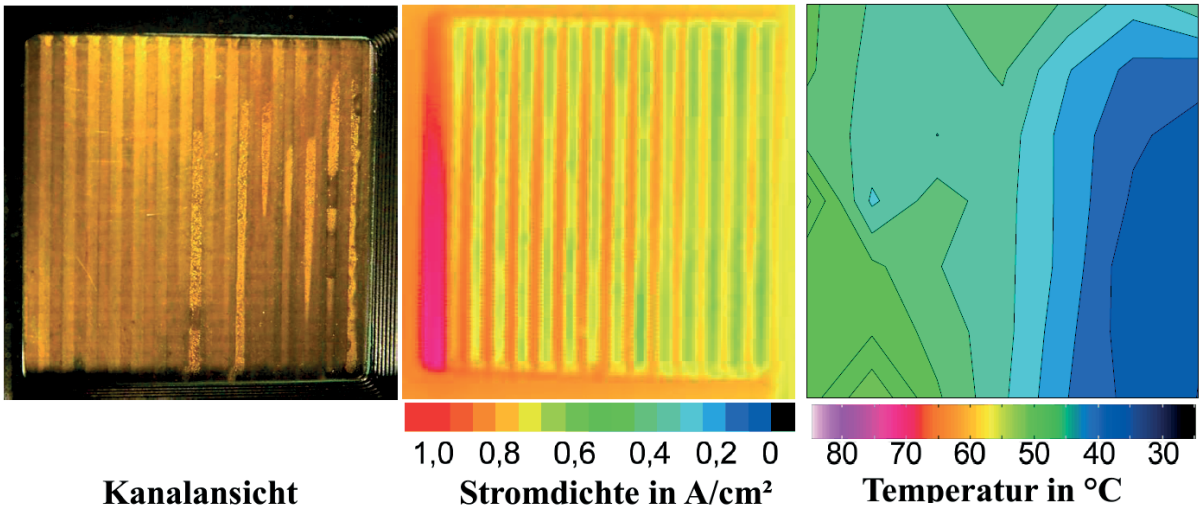

Abb. 2.3.: Ortsaufgelöste Messungen der Stromdichte und der Temperatur einer PEM-Brennstoffzelle mit parallelen Strömungskanälen bei der Bildung von Kondensat (links) und dessen Auswirkung in einer geringeren Stromdichte (Mitte) und einer geringeren Temperatur (rechts) [Hak06]

Ein optimaler Wasserhaushalt stellt sich ein, wenn die Versorgung der PEM durch die Reaktionsgase in dem Maße erfolgt, dass die Gase im Strömungsweg durch die Brennstoffzellen die PEM auf höchstem Feuchtigkeitsniveau halten und die Reaktionsluft das produzierte Wasser an die Umgebung abführt, ohne dass sich Kondensat in den Strömungswegen der Zellen bildet bzw. sich bildendes Kondensat ohne Beeinträchtigung des Betriebs aus den Zellen abgeführt wird. Der Kondensatbildung wird entgegengewirkt, indem die GDL und CL hydrophob[13] gestaltet werden, weil der Sättigungsdampfdruck in den Poren mit abnehmendem Radius der Poren und zunehmenden Kontaktwinkel ansteigt [DWY+09]. Die physikalische Wechselwirkung zwischen einer Flüssigkeit und einer Oberfläche kann durch den Kontaktwinkel θ zwischen Flüssigkeit und Oberfläche ausgedrückt werden. Kontaktwinkel größer als 90° werden als hydrophobe Eigenschaft und Kontaktwinkel kleiner als 90° als hydrophile Eigenschaft der Oberfläche bezeichnet [BGK03]. Da die Beschaffenheit der GDL Oberflächen hydrophober als die der Kanalwände gestaltet werden, wird erreicht, dass das Kondensat über die Kanalwände abgeführt wird und das freie Gasvolumen

[13] Griechisch für: Wasser abweisend

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

in den Diffusionsschichten nicht durch Kondensat zugesetzt wird. Der Nachteil der unterschiedlichen Beschichtung ist eine verlangsamte Kondensatbewegung auf den Wandoberflächen [MJL10]. Weiterhin beeinflusst die Strömungsführung der Gaskanäle die Abführung von Kondensat. Eine Mäanderstruktur trägt das Kondensat im Vergleich zur parallelen und zur offenen Kanalstruktur aufgrund des höheren Differenzdrucks besser aus und erreicht in einem experimentellen Vergleich von A. Hakenjos [Hak06] höhere Leistungsdichten. Die offene Struktur führt zu einer gleichmäßigen Stromdichteverteilung, das Kondensat wird nicht gleichmäßig ausgetragen. Die Herausforderung bei der gleichmäßigen Abfuhr von Kondensat bei hohem Wassergehalt der Membran besteht aus der Wahl von Strukturen zur Gasführung mit akzeptablen Druckdifferenzen bei geringen Strömen an Reaktionsgasen. Die Ströme sollen jedoch den Betrieb mit Wasserstoff- und Luftüberschuss sicherstellen.

Auf der Kathodenseite wird die Abluft durch den Befeuchter in die Umgebung abgeführt. Durch die Membranen des Befeuchters kann das flüssige und dampfförmige Wasser die Frischluft befeuchten. Die Strömungsführung im Befeuchter beeinflusst auch den Austrag des Flüssigwassers. Auf der Anodenseite ist es erforderlich, flüssiges Wasser zu separieren, weil das Anodenabgas dem Frischgas beigemengt wird und die Strömung auf der Anode durch flüssiges Wasser behindert werden kann.

2.1.3. Kondensatabscheider

Das durch das Kathodengas aus der Zelle abgeführte Kondensat gelangt nach dem Luftbefeuchter durch die Abluft in die Umgebung. Das aus der Anodenseite abgeführte Kondensat wird aus der Strömung durch den Einsatz eines Kondensatabscheiders im Abgasstrom (vgl. Abbildung 2.2) separiert. Dadurch wird dem Eintrag von Kondensat in das Frischgas und in die Brennstoffzelle entgegengewirkt. Im Allgemeinen gibt es drei verschiedene Arten von Kondensatabscheidern [Hir99]:

- Schwerkraftabscheider
- Prallabscheider
- Fliehkraftabscheider

Prallabscheider, insbesondere Drahtgestrickabscheider und Kolonnenabscheider benötigen einen großen Bauraum, Filterabscheider zeichnen sich durch einen großen Strömungswiderstand aus [Hir99]. Für mobile Anwendungen bieten sich Fliehkraftabscheider durch den geringen Strömungswiderstand bei hohen Abscheideraten an. Zu den Fliehkraftabscheidern zählen Lamellenabscheider und Zyklone. In Lamellenabscheidern (vgl. Abbildung 2.4 a)) wird die Strömung

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

des beladenen Gases über verwinkelte Prallbleche geführt. In einer umgelenkten Strömung können die Kondensattröpfchen aufgrund der Massenträgheitskräfte nicht den Stromlinien des Gases folgen und treffen auf die Wand, an der sie einen Flüssigkeitsfilm bilden. Da die Lamellen vertikal stehen, bewegt sich dieser Flüssigkeitsfilm aufgrund der Schwerkraft nach unten und kann aufgefangen werden. Eine besondere Profilierung der Prallbleche sowie das Anbringen von Haken erhöhen den Gesamtabscheidegrad und zeichnen sich im Vergleich zu der Bauweise ohne Haken durch einen höheren Strömungswiderstand aus.

In Drallabscheidern kann der beladene Gasstrom tangential in eine Kammer eingeblasen werden, so dass ein Drall in der Strömung entsteht. Weiterhin kann der Drall durch einen Drallerzeuger erzeugt werden. Auf die mit der Strömung rotierenden Kondensattröpfchen wirken Zentrifugalkräfte, die sie zur äußeren Wand der Abscheidekammer schleudern. Dort werden sie separiert (vgl. Abbildung 2.4 b)). Eine hohe Abscheiderate ist mit einem erhöhten Druckverlust

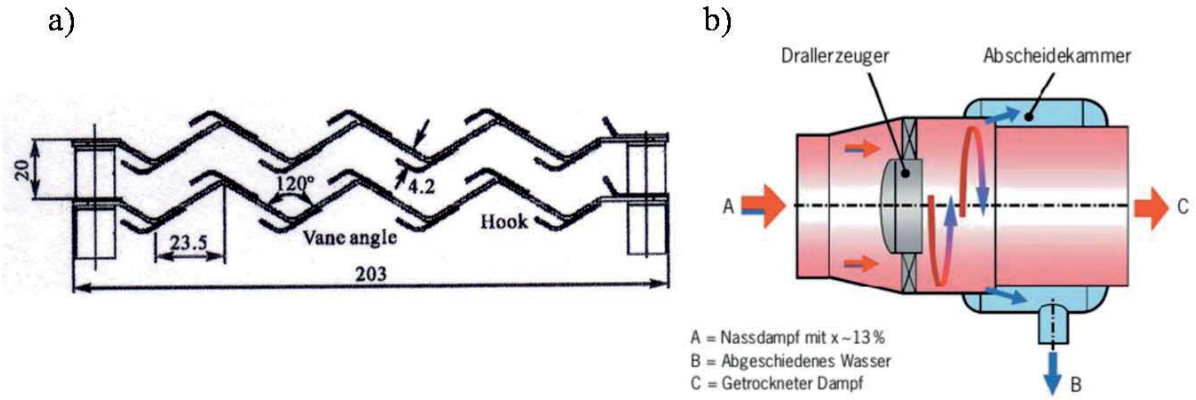

Abb. 2.4.: Funktionsweise eines a) Lamellenabscheiders mit Haken [JWH09] und b) eines axialen Drallabscheiders "Powersep" von Balcke & Dürr (2002) [Balcke-Dürr An SPX Company, 2011]

verbunden [GH01, Kol09, JWH09]. Für denselben Gesamtabscheidegrad benötigen Lamellenabscheider ein wesentlich größeres Volumen und mehr Oberfläche als Drallabscheider. Jedoch ist der Druckverlust in Drallabscheidern größer [Kol09].

2.1.4. Reaktionsluftbefeuchtung

Die PEM-Brennstoffzellen werden bei Betriebstemperaturen von 70°C bis 80°C optimal betrieben, was bedeutet, dass sich trockene Reaktionsluft in einer niedrigen Leitfähigkeit der PEM und damit in geringem von den Zellen abgegebenen elektrischen Strom auswirkt, weil sie ab einer Temperatur von 50°C bis 60°C

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.