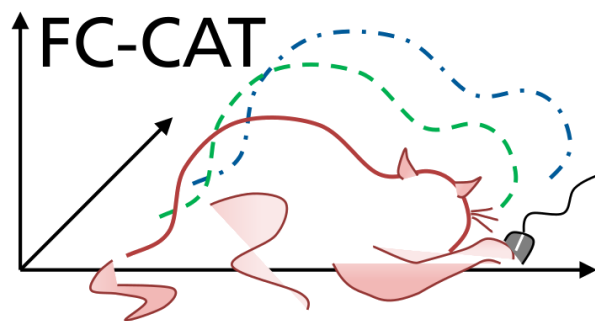


# FC-CAT

## Schlussbericht

### Teil II – Eingehende Darstellung

Förderkennzeichen: 03SF0579A

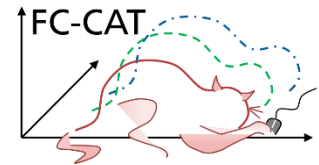


Bundesministerium  
für Forschung, Technologie  
und Raumfahrt

### **Danksagung**

Das Forschungsprojekt FC-CAT wurde in der Zeit vom 01.07.2019 bis zum 31.12.2024 durch den Projektträger Jülich (PTJ) unter dem Förderkennzeichen 03SF0579A betreut. Die Finanzierung erfolgte aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung, wofür wir uns herzlich bedanken.

Das Vorhaben wurde als Verbundprojekt vom Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg, der AVL Deutschland GmbH und dem IMTEK in Freiburg gemeinsam durchgeführt. Dieser Bericht beinhaltet eine Beschreibung der Arbeiten und Ergebnisse des Verbundpartners Fraunhofer ISE im Teilprojekt 03SF0579A. Für die Arbeiten in den angeschlossenen Teilprojekten werden separate Abschlussberichte von Seiten der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (IMTEK) mit dem Fkz 03SF0579B und der AVL Deutschland GmbH (Fkz.: 03SF0579C) eingereicht.



# FC-CAT

## FUEL CELL CFD AND THROUGH-PLANE MODELLING

Dr. Dietmar Gerteisen

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE  
in Freiburg

Förderkennzeichen: 03SF0579A  
Berichtszeitraum: 01.07.2019 – 31.12.2024

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Autor\*innen: Dr. Dietmar Gerteisen, Dr. Timo Kurz, Nick Raue, Johannes Schall, Anne-Christine Hadrich, Ulf Groos

## Inhalt

1. Verwendung der Zuwendung und Ergebnisse .....	5
1.1 AP 2: 1D-through-plane Modell.....	5
1.2 AP 3: 2D-Along-the-channel Modell.....	13
1.3 AP 4: Validierung 3D-CFD-Simulation.....	27
1.4 AP 5: Charakterisierung „Differentielle Zelle“ .....	36
1.4 AP 6: Charakterisierung „ATC Zelle“ .....	40
1.4 AP 7: Charakterisierung „Vollformatzelle“ .....	45
Entwicklung Vollformatzelle.....	45
Charakterisierung Vollformatzelle.....	46
Charakterisierung Stack und Skalenvergleich .....	47
2. Zahlenmäßiger Nachweis .....	53
3. Notwendigkeit der Arbeit.....	53
4. Verwertbarkeit der Ergebnisse.....	53
5. Relevante Ergebnisse von dritter Seite .....	54
6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen .....	54
References.....	56

## 1. Verwendung der Zuwendung und Ergebnisse

### 1.1 AP 2: 1D-through-plane Modell

In diesem Arbeitspaket wurde ein 1D-through-plane-Modell der Elektrode entwickelt, dessen Modelltiefe sich in der Beschreibung der Kohlenstoffstruktur und der Position der Platin (Pt)-Partikel von den in der Literatur beschriebenen Modellen unterscheidet.

Eine Literaturrecherche zum Thema „dominierende Prozesse in der Elektrode“ ergab folgende wichtige Punkte, welche für die Elektrodenmodellierung berücksichtigt werden sollten:

- Der direkte Kontakt von Ionomer mit dem Pt-Partikel gewährleistet zwar eine gute Anbindung des Katalysators an das protonenleitende Netzwerk und ermöglicht somit bei ausreichender Sauerstoffzufuhr den Ladungstransfer der Sauerstoffreaktionsreaktion (ORR) am Pt-Partikel, birgt aber das Problem der Adsorption von Sulphonsäure-Gruppen der Seitenketten an die aktiven Zentren, was zu einer Blockade der aktiven Zentren führt, die sogenannte Pt-Vergiftung [1,2].
- Ein weiterer Punkt ist die Ausbildung einer kompakten Struktur des Ionomer-Dünnsfilms in direkter Nähe von Platin. Die gegenseitige attraktive Wechselwirkung der Sulphonsäure-Gruppen mit Platin führt in dessen unmittelbaren Umfeld von wenigen Angström zu einer starren und dichten Polymerstruktur, was die Diffusion von Sauerstoff zum Katalysator erheblich hindert [3–5].
- Die Positionierung der Pt-Partikel auf dem Kohlenstoffsupport ist somit von entscheidender Bedeutung, da versucht werden sollte, den direkten Kontakt von Platin mit Ionomer zu vermeiden (Vermeidung von Ionomer-Vergiftung) und dennoch deren Abstand kleinstmöglich zu halten (protonische Anbindung). Dies kann erreicht werden, indem ein Kohlenstoffträger mit großer BET-Oberfläche benutzt wird, welcher für die Platin-Abscheidung viele Nanoporen bereitstellt [6–9].

Basierend auf den Erkenntnissen der Literaturrecherche wurde ein neuartiges Elektrodenmodell entwickelt. Übergeordnet wird auf makroskopischer Ebene ein 1D-homogenes Modell verwendet, um die komplexe Struktur der Kathoden-Katalysatorschicht (CL) für Protonen-, Elektronen- und gasförmige Sauerstoffwege vereinfacht darzustellen (Abbildung 1a).

Auf der mesoskopischen Ebene liegt der Fokus auf den Prozessen, die in der Nähe der Pt-Nanopartikeln stattfinden, welche auf dem Kohlenstoffträger sitzen. Basierend auf einer Platin-Partikelgrößenverteilung (Pt-PSD) unterscheidet das Modell zwischen Pt-Partikeln, die sich auf der Oberfläche des Kohlenstoffträgers befinden ( $Pt_{outer}$ ), und solchen, die in den primären Poren vergraben sind ( $Pt_{inner}$ ), was zu unterschiedlichen Verlustmechanismen für die ORR führt (Abbildung 1b).

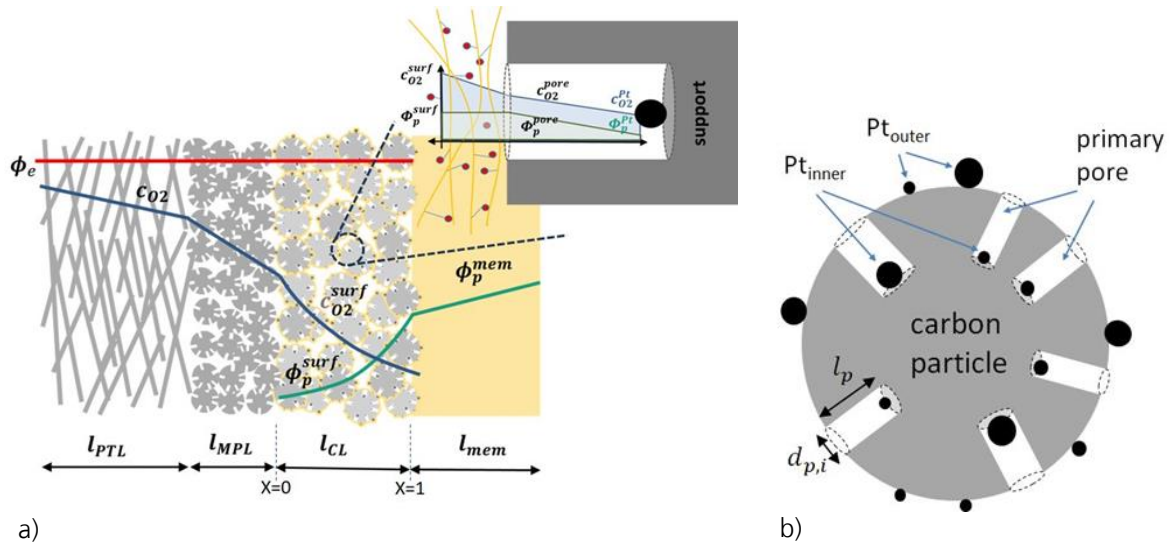


Abbildung 1: a) Schemata der modellierten Schichten der Kathode und der Membran. Das Submodell berechnet den Stofftransport in der Nähe des Pt-Partikels und berücksichtigt dabei den Ionomer-Dünnsfilm und gegebenenfalls die Primärpore, in welchem das Partikel ist. b) Das Submodell klassifiziert die Pt-Partikel in zwei Kategorien: Platin auf der Support-Oberfläche  $Pt_{outer}$  und in der Pore  $Pt_{inner}$ , wobei  $Pt_{inner}$  in Poren unterschiedlicher Größe einsortiert werden.

Darüber hinaus kann das Modell durch die Einbeziehung einer Pt-PSD größenabhängige Effekte wie katalytische Aktivität und lokalen Stofftransport simulieren. Dieser Modellaufbau ermöglicht auch eine nahtlose Integration des in dem Projekt FC-RAT zu entwickelnden Katalysator-Degradationsmodells, welches auf den Arbeiten von Schneider et al. [10] basiert. Das Degradationsmodell beschreibt die zeitliche Entwicklung der Pt-PSD und prognostiziert den damit verbundenen Verlust der elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA).

Um den Einfluss der Platinverteilung auf verschiedene Kohlenstoffträger zu untersuchen, wurde u.a. ein Kohlenstoffträger mit großer Oberfläche (HSAC: high-surface area carbon), der viele  $Pt_{inner}$ -Partikel beherbergt, und ein Kohlenstoff mit geringer Oberfläche (LSAC: low-surface area carbon), bei dem die meisten Pt-Partikel auf der Oberfläche deponiert sind, simuliert und hier exemplarisch diskutiert. Studien zeigen, dass sich bei Kohlenstoff mit großer Oberfläche ein erheblicher Teil der Platinpartikel (40%-80%) in den Poren befindet, während das Verhältnis von innerem zu äußerem Platin je nach Kohlenstofftyp und Platininhalt variiert [11,12]. Dies unterstreicht die Bedeutung der Kohlenstoffstruktur für die Platinverteilung. Die Pt-PSDs des HSAC und LSAC wurden mit nahezu derselben elektrochemisch aktiven Oberfläche (ECSA) modelliert (HSAC:  $87 \text{ cm}^2/\text{g}_{Pt}$  mit einem mittleren Radius von  $1,15 \text{ nm}$ , LSAC:  $85 \text{ cm}^2/\text{g}_{Pt}$  mit einem mittleren Radius von  $1,2 \text{ nm}$ ), um sie vergleichbar zu machen. Aufgrund der kleinen BET-Oberfläche des LSAC wird angenommen, dass mehr als 90% der Pt-Partikel auf der Oberfläche dieses Trägers sitzen, während beim HSAC nahezu 70% des Katalysators sich innerhalb der Poren befinden. Die PSDs der äußeren und inneren Platinpartikel wurden durch zwei unterschiedliche Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen (Weibull-Verteilung) modelliert, welche den oben angegebenen mittleren Radius wiedergeben.

Die inneren Platinpartikel werden mithilfe eines Sortieralgorithmus in eine endliche Anzahl von Primärporen-Gruppen mit unterschiedlichen Porengrößen des Kohlenstoffträgers verteilt (Abbildung 2a). Unter der Annahme, dass  $Pt_{inner}$  nur dann aktiv ist, wenn die Pore mit Wasser geflutet ist, und Wasserdampf in Poren unterschiedlicher Größe bei unterschiedlichen relativen Feuchten (RH) kondensiert (Kapillareffekt im Kondensationsprozess), nutzt der Sortieralgorithmus experimentelle Daten des „Roughness“-Faktors der Elektrode [11], um deren RH-Abhängigkeit widerzuspiegeln (Abbildung 2b).

Diese Randbedingungen resultieren in den in Abbildung 2 (c-d) gezeigten Pt-PSD und deren Klassifizierung ( $Pt_{outer} / Pt_{inner} \gg$  Porengruppen) für den HSAC- bzw. LSAC-Katalysators.

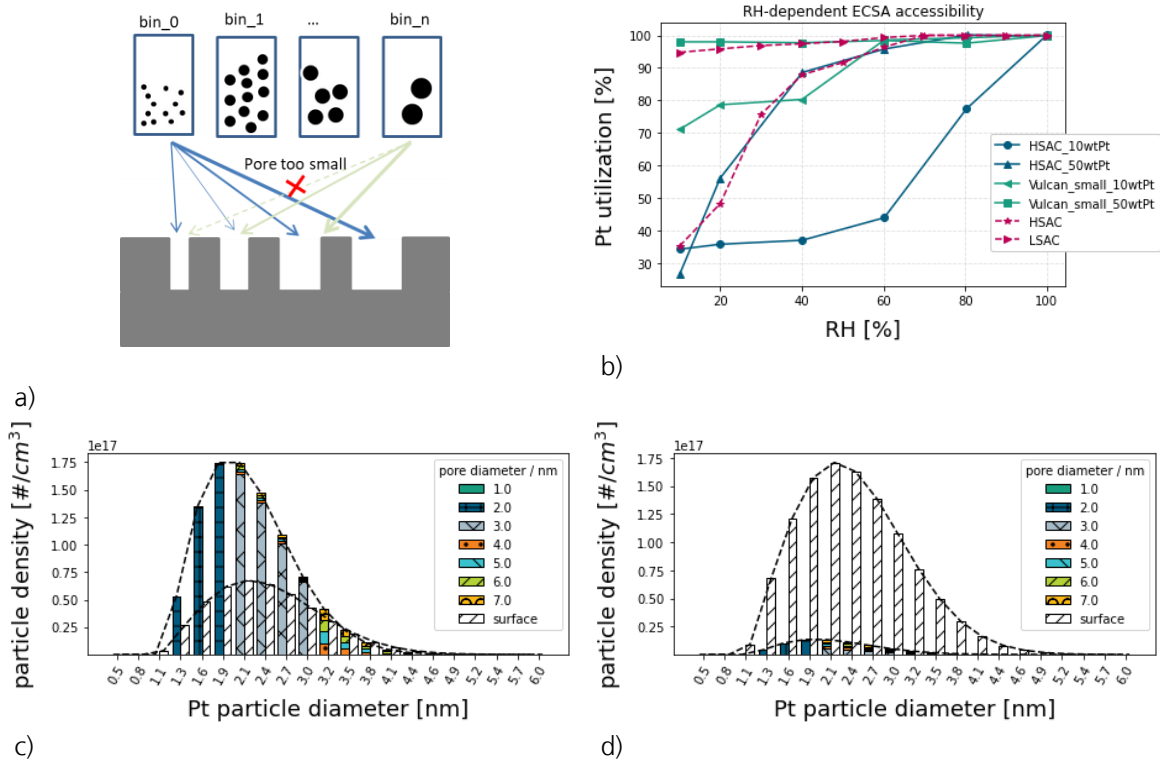


Abbildung 2: a) Algorithmus sortiert die Pt-Partikel unterschiedlicher Größe in die unterschiedlich großen Primärporen des Kohlenstoffsupports, so dass eine definierte gemessene (b) feuchteabhängige Pt-Ausnutzung abgebildet wird. In diesem Fall wurde ein Vulcan-Katalysator mit 50wt%Pt als LSAC und ein HSAC mit ebenfalls 50wt%Pt simuliert. c)  $Pt_{outer}$ -PSD (surface) und  $Pt_{inner}$ -PSD (sortiert in Porengröße) eines HSAC-Katalysators, d)  $Pt_{outer}$ -PSD (surface) und  $Pt_{inner}$ -PSD (sortiert in Porengröße) eines LSAC-Katalysators.

Die Positionierung des Platins hat auch einen erheblichen Einfluss auf die katalytische Aktivität aufgrund der Ionomer-Vergiftungswirkung. Während  $Pt_{inner}$ -Partikel im Allgemeinen vor Ionomer-Vergiftung geschützt sind, da die Ionomerseitenketten nicht in die Nanoporen gelangen können, haben sie Einschränkungen bei der Protonen- und Sauerstoffzugänglichkeit. Für eine ausreichende Protonenleitfähigkeit muss die Pore mit Wasser benetzt bzw. vollständig besetzt sein. Ob die Pore nun frei von oder besetzt durch Wasser ist, beeinflusst direkt die Protonenzugänglichkeit und damit die Aktivität des Pt-Partikels in der Pore. Der Zustand der Pore wird mittels der Kapillaren-Kondensationsgleichung ((1)) bestimmt. Alle Poren mit einem Durchmesser kleiner  $d_{p,flooded}$  sind bei gegebener relativen Feuchtigkeit RH mit Wasser geflutet.

$$d_p \leq d_{p,flooded} = \frac{-4 \gamma V_{H_2O}}{R T \ln(RH)} \quad (1)$$

Umgekehrt behindern vollständig geflutete Poren den Sauerstofftransport, da der Diffusionskoeffizient für Sauerstoff in Wasser erheblich geringer ist als im offenen Porenraum. Das Modell berücksichtigt daher sowohl trockene als auch geflutete Porenzustände, um die Dynamik der Sauerstoffdiffusion und Protonenmigration während der ORR zu erfassen.

Pt-Partikel auf der Kohlenstoffoberfläche können aufgrund von Blockaden durch  $\text{SO}_3^-$ -Adsorbate inaktiv werden. Die Quantifizierung der Bedeckung blockierter aktiver Stellen stellt eine Herausforderung dar, aber sogenannte CO-Displacement Messungen [13] deuten darauf hin, dass der Grad der Vergiftung vom Elektrodenpotential und dem Hydratationsgrad des Ionomers beeinflusst wird. Experimentelle Studien haben gezeigt, dass selbst bei einem geringen Grad an  $\text{SO}_3^-$ -Bedeckung signifikante Reduzierungen der katalytischen Aktivität auftreten, wobei Berichte von Rückgängen von etwa 78% vorliegen, wenn man unbedecktes Pt mit ionomerbedecktem Pt vergleicht [2].

Um diese Wechselwirkungen zu modellieren, wird ein vereinfachtes Langmuir-Competition-Adsorptionsmodell (Gl.(2)) hergeleitet, das zwei reversible Adsorptionsprozesse berücksichtigt: die Oxidbildung und die Ionomervergiftung.

$$\theta_{\text{SO}_3^-} = \frac{K_{\text{SO}_3^-}^{eq}}{1 + \vartheta_b * K_{\text{SO}_3^-}^{eq} + K_{\text{Ox}}^{eq}} \quad (2)$$

$$\theta_{\text{Ox}} = \frac{K_{\text{Ox}}^{eq}}{1 + \vartheta_b * K_{\text{SO}_3^-}^{eq} + K_{\text{Ox}}^{eq}} \quad (3)$$

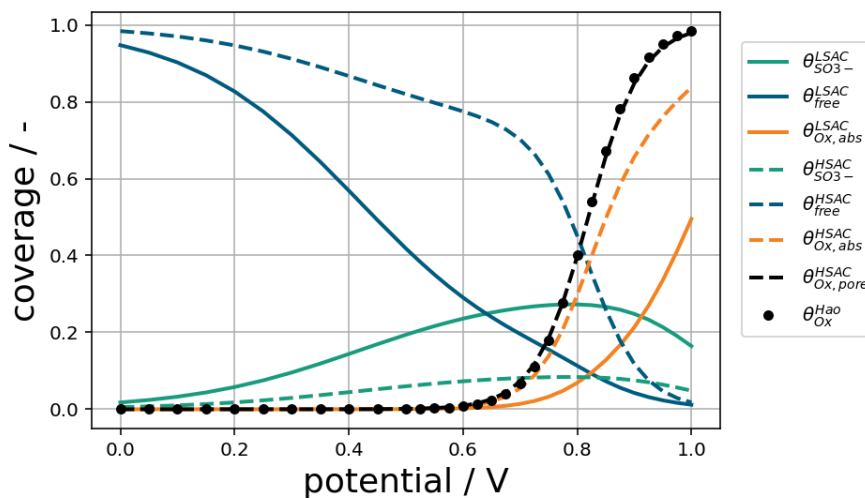


Abbildung 3: Simulierte potentialabhängige Bedeckung eines LSAC- und HSAC-Katalysators durch  $\text{SO}_3^-$ -Adsorbate und Oxide und die daraus resultierenden freien aktiven Zentren. Da der LSAC-Katalysator nahezu nur  $\text{Pt}_{\text{outer}}$  besitzt, sind deren freie aktive Zentren durch Ionomervergiftung deutlich vermindert. Das Modell zeigt auch, dass die Oxidbildung durch  $\text{SO}_3^-$ -Adsorbate unterdrückt wird und das Onset-Potential zu größeren Werten verschoben wird.

Abbildung 3 zeigt die simulierte potentialabhängige Bedeckung der in Abbildung 2 (c-d) gezeigten Katalysatoren. Der LSAC-Katalysator leidet deutlich stärker an der Vergiftung durch das Ionomer, da sich die meisten Pt-Partikel auf der Support-Oberfläche befinden und somit in direktem Kontakt mit dem Ionomer stehen.

Auf der mesoskopischen Ebene wird die Sauerstoffdiffusion durch den Ionomer-Dünnschicht ( $\text{Pt}_{\text{outer}}$ ) und durch das Wasser in den Poren sowie die Protonenmigration ( $\text{Pt}_{\text{inner}}$ ) für alle Pt-Partikel-Gruppen (diskrete Pt-PSD) und alle Primärporen-Gruppen modelliert, um daraus die gesamte volumetrische Stromerzeugung

$q_{ORR}$  des spezifischen Katalysators bei gegebener Überspannung und gasförmiger Sauerstoffkonzentration zu berechnen. Dabei gehen geometrische Größen wie der Pt-Partikelradius, der Porenradius, die Porentiefe oder die Ionomer-Hemisphärenoberfläche ein, sowie unterschiedliche Transportkoeffizienten zur Beschreibung der Diffusion durch den Ionomerfilm („locker“/kompakt) und Wasser (Abbildung 4).

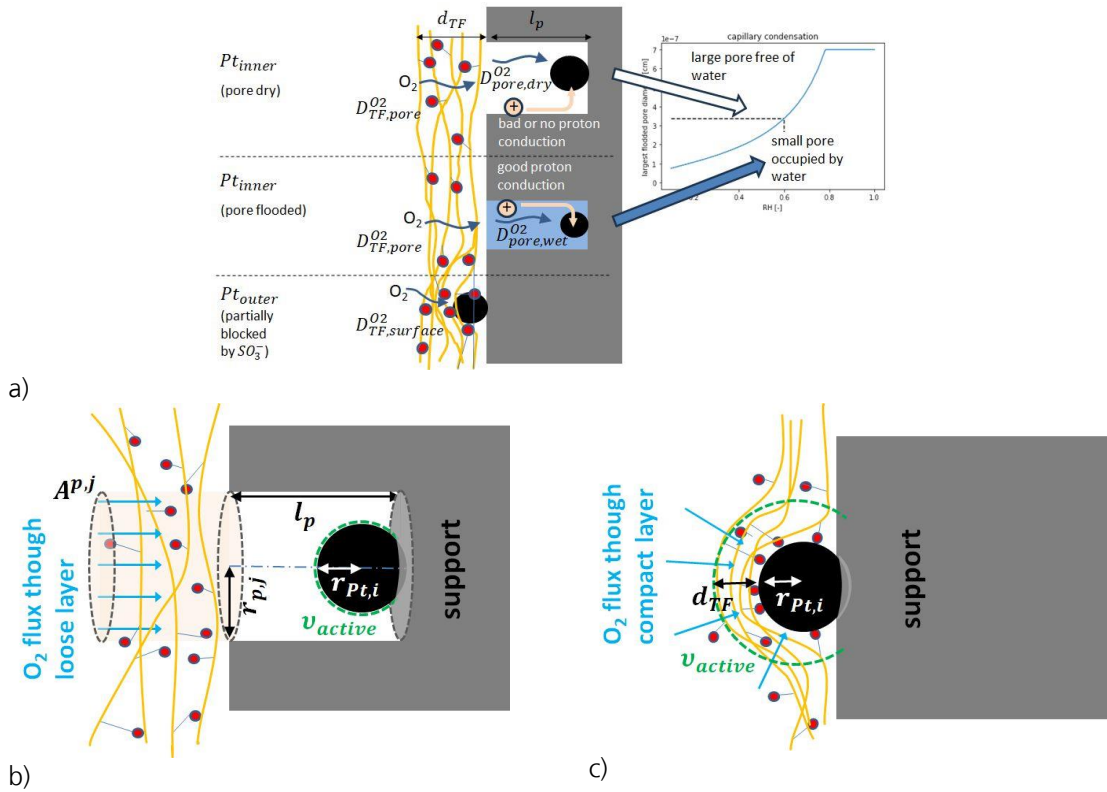


Abbildung 4: Schemata der unterschiedlichen Transportvorgängen bei a) unterschiedlichen Porenzustände (trocken/gefütet), b) geometrisch relevanten Größen für die Beschreibung des Sauerstofftransports zu Pt-Partikel in der Pore und c) Pt-Partikel auf der Supportoberfläche.

Die volumetrische Stromerzeugung eines Pt-Partikels mit Radius  $r_{Pt}$  auf der Support-Oberfläche ( $q_{ORR}^{Pt_{outer}}$ ) kann analytisch angegeben werden (4), wohingegen die Stromerzeugung eines Partikels in der Pore  $q_{ORR}^{Pt_{inner}}$  numerisch gelöst werden muss.

$$q_{ORR}^{Pt_{outer}}(r_{Pt}) = \frac{\Omega(r_{Pt}) \theta_{Pt-free} k_{ORR}(r_{Pt}) H_i c_{O_2}^{surf}(r_{Pt} + t_{tf}) D_{TF,surface}^{O_2}}{\theta_{Pt-free} k_{ORR}(r_{Pt}) r_{Pt} t_{tf} + \exp\left(\frac{\phi_e - \phi_p^{Pt} - \phi^{eq}}{b}\right) (r_{Pt} + t_{tf}) D_{TF,surface}^{O_2}} \quad (4)$$

Die Summation aller stromerzeugenden Pt-Partikelgruppen und Primärporengruppen ergibt die gesamte volumetrische Stromerzeugung. Sie ist eine Funktion der Sauerstoffkonzentration und der Überspannung und somit inhomogen in der Katalysatorschicht und muss lokal aufgelöst werden.

$$q_{ORR} = 4 F \left( \sum_i^{n=\# Pt \text{ bins}} n_{i,outer} q_{ORR,i}^{Pt_{outer}} + \sum_j^{m=pore \text{ bins}} \sum_i^{n=Pt \text{ bins}} n_{i,j} q_{ORR,i,j}^{Pt_{inner}} \right) \quad (5)$$

Die makroskopischen Transportprozesse in der Brennstoffzelle werden mit einem 1D-makrohomogenen Kathodenmodell modelliert. Dieses Modell berücksichtigt die kathodische Katalysatorschicht CCL, die an einer Seite mit der porösen Transportschicht (PTL) und der mikro-porösen Schicht (MPL) und auf der anderen Seite mit der Membran verbunden ist. Während die angrenzenden Schichten zur Vereinfachung der Randbedingungen vereinfacht werden, wird die CCL durch das oben beschriebene mesoskopische Submodell beschrieben. Das Katalysatormodell besteht aus zwei gekoppelten Kontinuitätsgleichungen, die den Protonentransport und den Sauerstofffluss simulieren. Die erste Gleichung (6) beschreibt das protonische Potential innerhalb der CCL, während die zweite Gleichung (7) die effektive Diffusivität von Sauerstoff behandelt.

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon_i \sigma_{CL} \frac{\partial \Phi_p}{\partial x} \right) = -l_{CL}^2 q_{ORR} \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( D_{O_2,CL}^{eff} \frac{\partial c_{O_2}}{\partial x} \right) = -l_{CL}^2 \frac{q_{ORR}}{4F} \quad (7)$$

Der Senkenterm, der mit dem Verbrauch von Protonen und Sauerstoff während der ORR verbunden ist, wird durch  $q_{ORR}$  des mesoskopischen Submodells definiert.

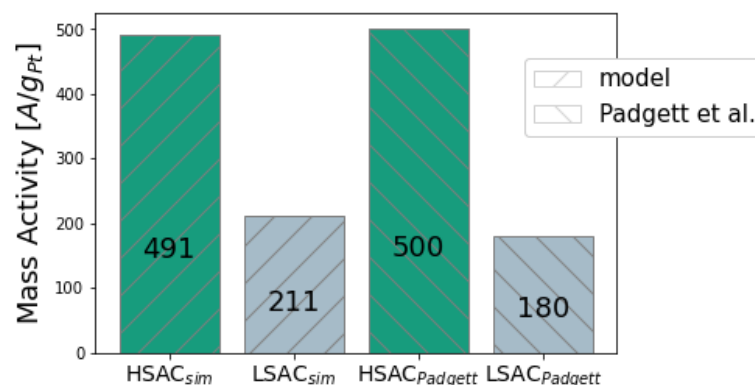


Abbildung 5: Vergleich eines simulierten HSAC bzw LSAC Katalysators mit experimentell gemessenen Werten von Padgett et al. (Padgett et al. 2018).

Ein Blick auf die Massenaktivität beider Katalysatortypen (Abbildung 5), simuliert bei 900 mV unter reiner Sauerstoffatmosphäre an der Kathode, zeigt starke Unterschiede trotz vergleichbarer ECSA-Werte. Der Grund dafür ist, dass bei 900 mV neben der Oxidbedeckung die  $Pt_{outer}$  zusätzlich durch Sulphonsäuregruppen blockiert sind. Da für den LSAC 90% des Platins auf der Oberfläche deponiert sind, wird die Massenaktivität um fast 60% reduziert. Dies stimmt gut mit den Messungen von Padgett et al. [11] überein.

Zur Validierung der nur schwer über ex-situ-Messungen zugänglichen Diffusivität des Ionomerfilms (insbesondere durch die Interaktion mit Platin) wurden gemessene Massentransportwiderstände aus Grenzstromdichtemessungen an unterschiedlichen Katalysatorschichten herangezogen [14]. Am Fraunhofer ISE wurden spezielle Elektroden mit unterschiedlichen Pt-Beladungen und entkoppelt unterschiedlichen Elektrodendicken mittels Verdünnung des Pt/C-Pulvers mit reinem Kohlenstoff hergestellt und charakterisiert. Der gemessene druckunabhängige Transportwiderstand umfasst neben

dem in allen Messungen gleichen Widerstand der MPL den durch Knudsendiffusion verursachten Widerstand in der Katalysatorschichtdicke und den lokalen Widerstand am Platin. Abbildung 6 zeigt den Vergleich des gefitteten mit dem gemessenen druckunabhängigen Transportwiderstand für die unterschiedlichen Katalysatorschichten. Das Modell bildet den Anstieg des Transportwiderstandes bei abnehmender Beladung sehr gut ab, insbesondere den starken Anstieg des LSAC-Katalysators, der an der Kompaktheit des Ionomers im direkten Kontakt mit  $Pt_{outer}$  leidet

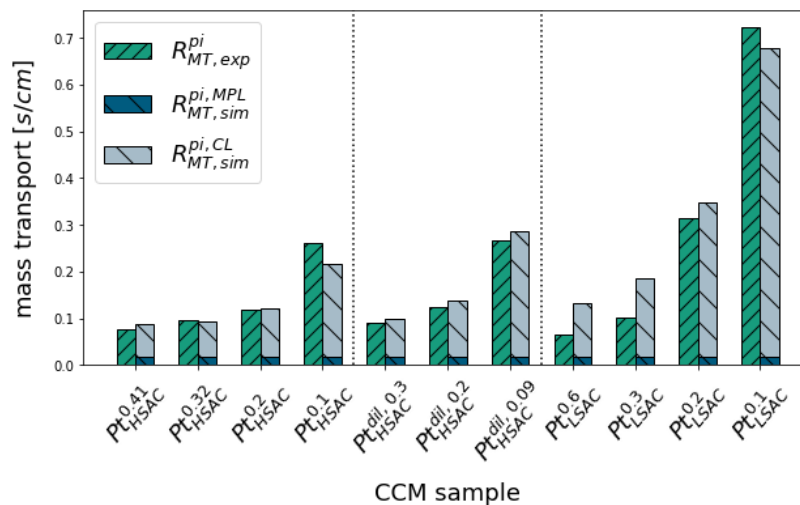


Abbildung 6: Vergleich des simulierten und gemessenen Massentransportwiderstands für unterschiedliche Elektroden. Die Katalysatorschichten unterscheiden sich im Support (HSAC, LSAC), der Pt-Beladung (0.1-0.4mg/cm<sup>2</sup>) und der Katalysatorschichtdicke. Um die Korrelation der Schichtdicke mit der Pt-Beladung aufzuheben, wurden mit reinem Kohlenstoffpulver verdünnte Schichten (diluted) aufgebaut.

Der Effekt der Ionomer-Vergiftung ist auch in der Polarisationskurve (Abbildung 7a-b) sichtbar. Im Aktivierungsbereich zeigt die Spannung der LSAC-Kurve einen stärkeren Abfall als die HSAC-Kurve. Der Tafel-Plot zeigt für den LSAC einen Versatz zu kleineren Stromdichten, was durch eine verringerte Aktivität erklärt werden kann. Neben der modellierten Strom-Spannungs-Kennlinie wird der Gesamtstrom in die Stromproduktion von  $Pt_{inner}$  ( $i_{pores}$ ) und  $Pt_{outer}$  ( $i_{surface}$ ) aufgeschlüsselt. Für den LSAC, bei dem mehr als 90% Pt auf der Oberfläche sind, bestimmt  $Pt_{outer}$  die Stromproduktion. Für den HSAC ist es  $Pt_{inner}$ . Bei hohen Stromdichten tritt der ohm'sche Verlust beim Transport von Protonen in die primären Poren auf, was zu einer Reduzierung der Stromproduktion von  $Pt_{inner}$  führt, jedoch von  $Pt_{outer}$  übernommen wird. Das komplexe Eindrehen der Stromproduktion von  $Pt_{inner}$  ist im Gesamtstrom somit nicht zu sehen. Abbildung 7c-d zeigt den Verlauf der Überspannung für die Zellspannung von 0.4 und 0.35V bzw. das Sauerstoffkonzentrationsprofil in der Katalysatorschicht. Die Konzentration verringert sich entlang der Schichtdicke (die Dicke ist normiert dargestellt) auf weniger als die Hälfte. Dies hat zur Folge, dass ca. 50% der Katalysatorschicht (in Richtung Membran) bei einer Zellspannung kleiner 0.4V im Grenzstrombereich produziert (Abbildung 7e-f). Dies gilt sowohl für  $Pt_{inner}$  als auch  $Pt_{outer}$ . Der letztendlich geringe Unterschied zwischen dem HSAC und LSAC zeigt, dass bei einer Beladung von 0.4mg/cm<sup>2</sup> Transportprozesse in der Nähe des Pt-Partikels nicht limitierend sind, sondern durch Transportprozesse (Proton, O<sub>2</sub>) in der Elektrodendicke dominiert werden. Dies ist nicht der Fall bei niedrigen Pt-Beladungen, bei der der Massentransportwiderstand sich vervielfachen kann (siehe Abbildung 6).

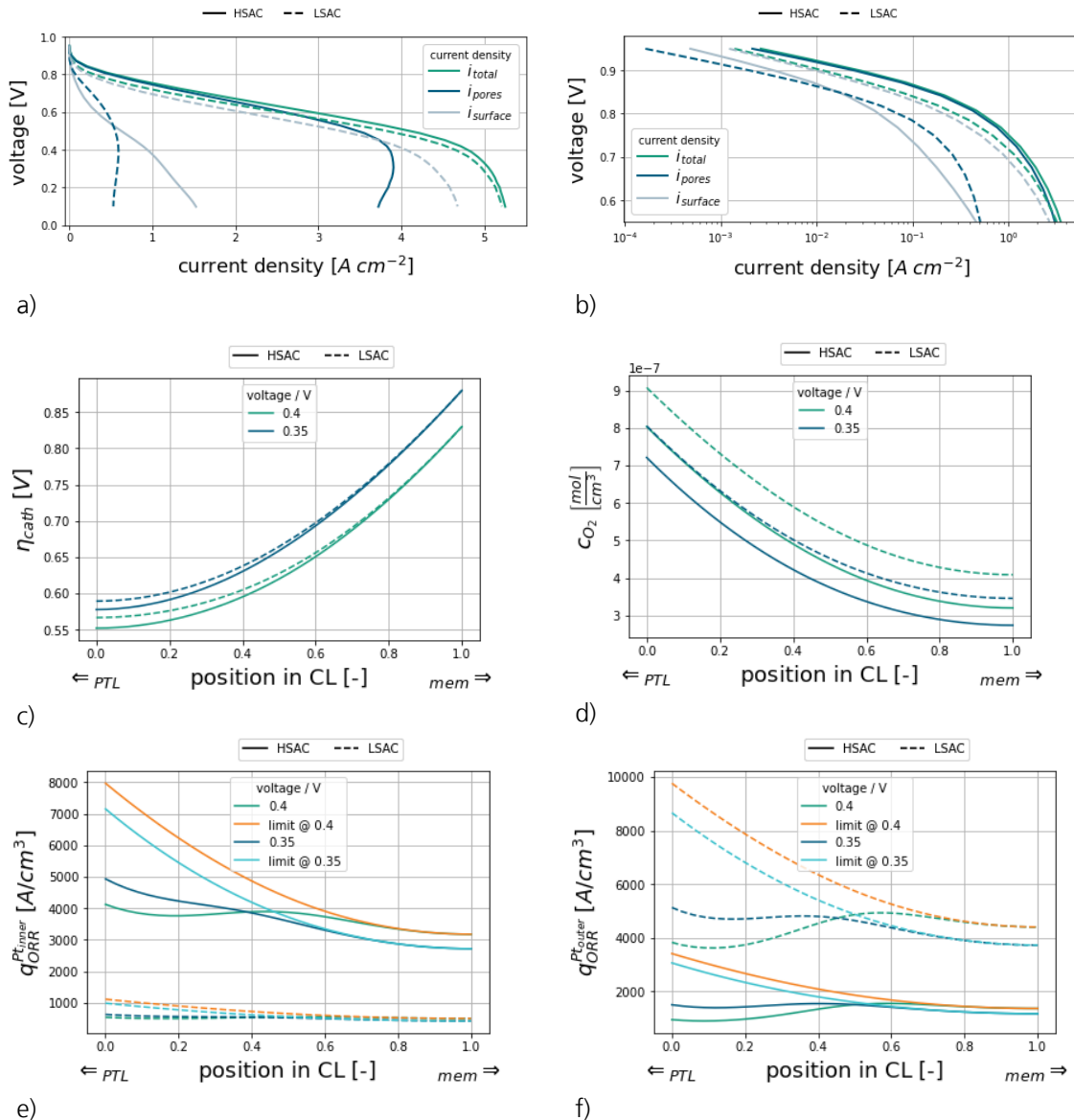


Abbildung 7: a) Polarisationskurve des HSAC und LSAC Katalysators, b) Tafel-Plot, c) Verlauf der Überspannung in der Katalysatorschicht bei einer Spannung von 0.4V und 0.35V, d) Verlauf der Sauerstoffkonzentration, e) lokale Stromproduktion von  $Pt_{inner}$  und deren lokale Grenzstromproduktion, f) lokale Stromproduktion von  $Pt_{outer}$  und deren lokale Grenzstromproduktion.

Zusammenfassend zeigt sich, dass das neu entwickelte Modell das Zusammenspiel zwischen der Ionomerstruktur und der Platinverteilung sowie die damit verbundenen Transportverluste und Platinvergiftung sehr gut wiedergibt, was die Bedeutung der dargestellten Modellierungstiefe unterstreicht. Das Modell ist somit in der Lage, ohne Anpassung von Modellparametern unterschiedliche Katalysatoren zu simulieren. Als Eingangsgröße benötigt das Modell lediglich die Pt-Partikelgrößenverteilung und deren Klassifizierung ( $Pt_{outer} / Pt_{inner} \gg$  Porengruppen) und kann somit auch Kennlinien degradierter Katalysatorschichten simulieren.

Das Modell wurde in der Programmiersprache PYTHON geschrieben und an den Projektpartner AVL übergeben, so dass das Modell in die Simulationsumgebung FireM von AVL implementiert werden konnte.

### 1.2 AP 3: 2D-Along-the-channel Modell

Um die Kopplung der in AP2 untersuchten Prozesse innerhalb der Elektrode entlang der Gaskanäle („along-the-channel“, ATC) einer realen Zelle besser analysieren und visualisieren zu können, wurde ein 2D-Modell entwickelt, das Energie- und Stoffbilanzen sowie Diffusionsprozesse und vereinfachte Elektrochemie in einer reduzierten Geometrie entlang des Kanals berechnen und darstellen kann. Das Modell muss einen „Spagat“ leisten zwischen den komplex gekoppelten Prozessen im Elektrodenmodell, der realen Zellgeometrie und akzeptablen Rechenzeiten. Dazu beinhaltet das Modell mehrere Vereinfachungen:

Unter anderem wird die Kopplung entlang des Kanals mit diskreten Bilanzräumen durchgeführt und diese werden entlang des Kanals miteinander gekoppelt. Standardmäßig werden 25 Segmente entlang des Kanals verwendet (analog zum Experiment, siehe AP 6: Charakterisierung „ATC Zelle“). In „through-plane“-Richtung werden pro Segment drei vereinfachte Domains definiert: Anodengasraum (beinhaltet Elektrode + GDL + Kanal), „Solid“ (beinhaltet MEA + weitere thermische Massen wie Bipolarplatte) und Kathodengasraum (analog zu Anodengasraum).

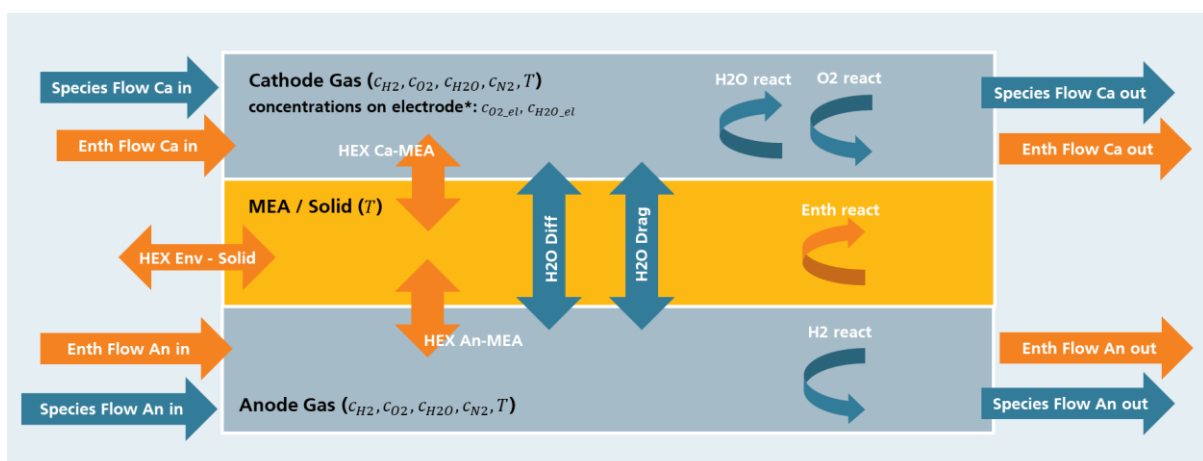


Abbildung 8: Bilanzräume und betrachtete Prozesse im 2D-Modell für ein Segment. In der Regel werden 25 dieser Segmente gekoppelt und je nach Flow-Konfiguration (Co- oder Counter-Flow) die 12 pro Segment entstehenden Differentialgleichungen (8 Gaskonzentrationen, 3 Temperaturen, 1 U/I) gekoppelt gelöst.

Abbildung 8 zeigt vereinfacht diese Bilanzräume und die darin betrachteten Prozesse für ein Segment: Es werden vier Gaskonzentrationen pro Kanal berechnet, Wasser wird nur gasförmig betrachtet. Die Quellen und Senken befinden sich direkt im Gasraum (Spezies) bzw. direkt im Solid (Energie). Auf der Kathodenseite wird zusätzlich Ficksche Diffusion von Wasserdampf und Luft durch die GDL mitberücksichtigt. Elektrochemie kann mit einem einfachen Tafelansatz berechnet oder andere Modelle (s.u.) implementiert werden. In der MEA („Solid“) wird ein Wassergehalt (und damit eine protonische Leitfähigkeit), eine Wasserdiffusion und Wassertransport durch Osmotischen Zug nach den aus der Literatur bekannten Zusammenhängen nach Springer berechnet.

Dieses Segment wird dann vervielfältigt (hier: 25 mal) und die entstehende Gleichungen (12 Lösungsvariablen  $\times$  25 = 300 Differentialgleichungen) gekoppelt mit einem Python-Code gelöst, weitere Prozessvariablen errechnet und alle Lösungsvariablen und Betriebsbedingungen visualisiert.

Dabei ist das Modell möglichst modular gehalten: die Anzahl der Segmente, die Flow-Konfiguration (Co-Flow oder Counter-Flow), sowie der Betrieb (galvanostatisch oder potentiostatisch) können einfach variiert werden und somit das Modell schnell an andere Zellgeometrien bzw. Betriebsweisen angepasst werden.

Die folgenden Abbildungen zeigen Simulationsergebnisse bei verschiedenen Betriebspunkten (Zellspannungen) mit diesem Modell. Zum besseren Vergleich sind Ergebnisse aus den Experimenten und der 3D-CFD-Simulation unter den gleichen Betriebsbedingungen geplottet (aus den APs 4 und 6, siehe auch dort).

Abbildung 9 zeigt Strom-Spannungs-Kennlinien für die gesamte Zellfläche („total cell“). Hier ist eine fast exakte Übereinstimmung, sowohl zum CFD-Modell, als auch zur CFD-Simulation in allen Punkten festzustellen. Für einen genaueren Vergleich entlang des Kanals sind zusätzlich für die vier Betriebspunkte die mittleren Stromwerte für je drei Regionen entlang des Kanals geplottet (teilgefüllte Marker). Diese Regionen sind je 4 cm lang, die Werte werden also je über 4 Segmente gemittelt: 1. „inlet region“ (direkt nach Lufteinlass bzw. Anodeneinlass), 2. „mid region“ (4 cm in der Kanalmitte) und 3. „outlet region“ (direkt vor Kathodenauslass / Anodeneinlass). Hier weichen die Regions-Mittelwerte stärker voneinander ab, es sind aber gleiche Trends zu erkennen: Die Werte für die jeweilige Region treten jeweils gruppiert auf und die Stromdichte für die „outlet region“ ist bei allen Betriebspunkten am geringsten, während die „inlet region“ die höchste Stromdichte aufweist. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Gaskonzentration bei diesen Betriebsbedingungen die Verluste in der Zelle dominiert.

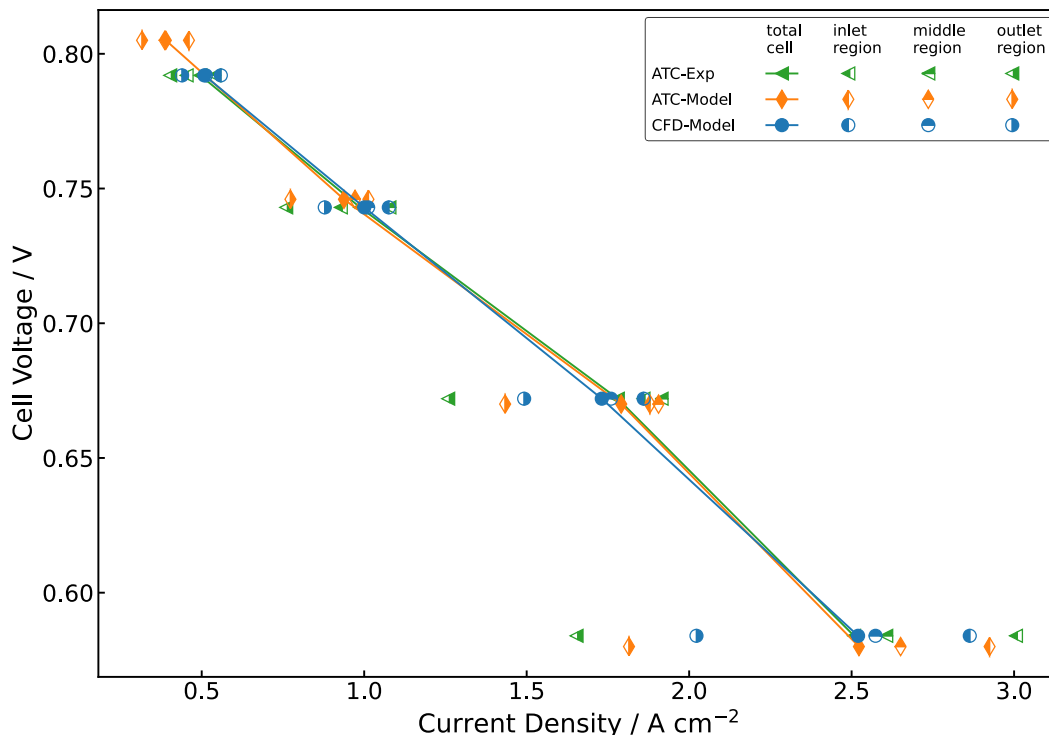


Abbildung 9: Simulierte Kennlinien mit dem ATC-Modell bei vier verschiedenen Zellspannungen (orange). Im Vergleich: Ergebnisse aus dem ATC-Experiment und der CFD-Simulation (grün und blau) bei den gleichen Betriebsbedingungen. Zusätzlich: Vergleich der Ergebnisse in drei verschiedenen Regionen innerhalb des Kanals (teilgefüllte Marker), siehe auch Ergebnisse in AP4.



Einen noch detaillierteren Vergleich entlang des Kanals zeigt Abbildung 10, hier sind Stromdichte und Zellwiderstand entlang des Kanals aufgetragen: Insbesondere bei den ersten beiden Betriebspunkten ist eine sehr gute Übereinstimmung, sowohl zum Experiment als auch zur CFD-Simulation in der Stromdichte erkennbar. Lediglich bei der höchsten Spannung stimmt der Trend der Stromdichte in der zweiten Zelhälfte nicht mit den beiden Referenzlinien überein.

Im Zellwiderstand zeigen sich deutlichere Abweichungen, insbesondere am Lufteinlass zeigt das ATC-Modell bei allen Bedingungen einen höheren Zellwiderstand und stärkeren Anstieg als die beiden Referenzen. Diese Abweichungen können u.a. durch die im Vergleich zur CFD-Simulation verwendeten Modellvereinfachungen, insbesondere zum Wasserhaushalt, und damit einer Abweichung in der Membranfeuchte erklärt werden.

Trotz dieser Abweichungen zeigen die Modellergebnisse einen plausiblen Trend für diese zwei messbaren Zellparameter und unterstreichen, dass dieses Modell mit seinen Vereinfachungen zu einer sehr guten Vorhersage der Zellperformance und einer groben Vorhersage der lokalen Zustände entlang des Kanals fähig ist.

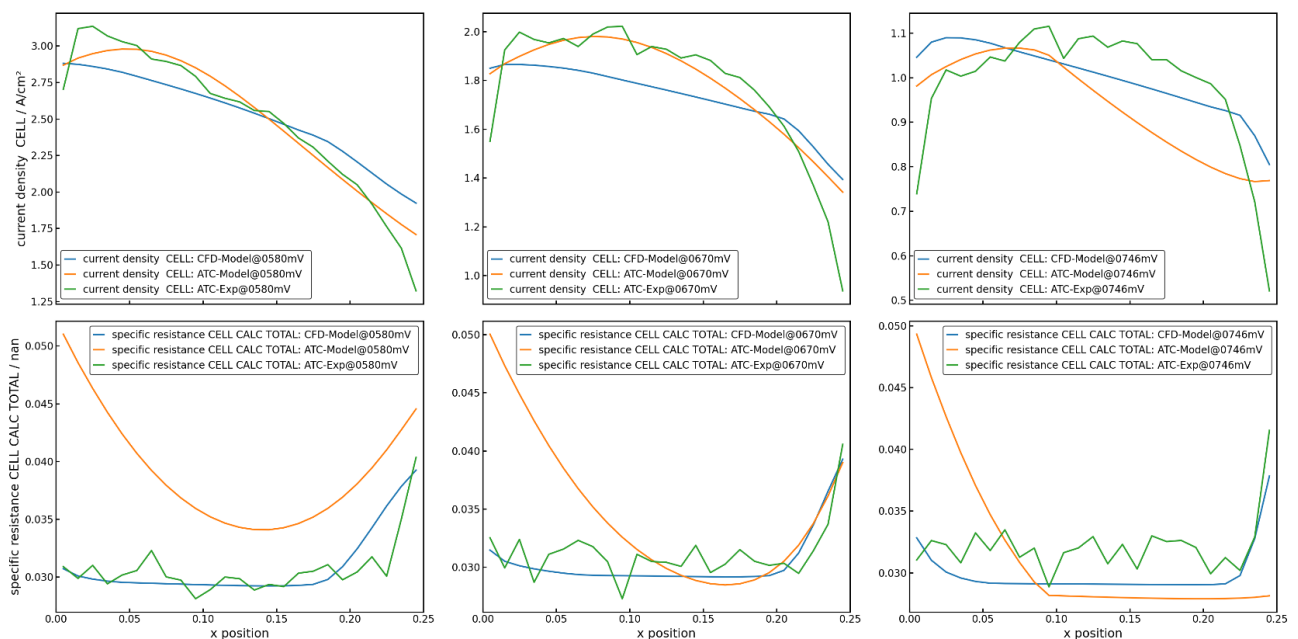


Abbildung 10: Lokale Ergebnisse der Simulation mit dem ATC-Modell bei drei verschiedenen Zellspannungen (orange). Oben: Stromdichte, Unten: Zellwiderstand.

Im Vergleich: Ergebnisse aus dem ATC-Experiment und der CFD-Simulation (grün und blau) bei den selben Betriebsbedingungen.

### Einbindung des 1D-through-plane-Modells

Im Folgenden wird die Kopplung des 1D-through-plane-Modell aus AP2 („1D-Modell“) untersucht und umgesetzt. Dazu wurde im Code des 2D Modells eine flexible Schnittstelle vorgesehen, mit der das 1D-Modell, aber auch andere Elektrochemie-Modelle, die eine Abhängigkeit  $U(I)$  oder  $I(U)$  bei verschiedenen Randbedingungen wie Gasfeuchten, Konzentrationen und Druck berechnen, eingebunden werden können, um damit dann die Stromproduktion / Spannung für jedes Segment zu berechnen.

Aus Performancegründen ist bei der Verwendung des Modells aus AP2 vorgesehen, dass vor dem Start der eigentlichen ATC-Simulation eine Interpolationsfunktion aus dem 1D-Modell generiert wird, welche die Abhängigkeit von Relativer Feuchte und Sauerstoffkonzentration zur Stromproduktion bei gegebener Überspannung im relevanten Betriebsbereich abbildet. Im ATC-Modell werden dann die Feuchten auf Anoden- und Kathodenseite, die Membranleitfähigkeit, die Überspannung und die Sauerstoffkonzentration an der Elektrode (nach Diffusion durch die GDL) berechnet und dem 1D-Modell (bzw. der Interpolationsfunktion) übergeben. Durch die Nutzung der im Vorfeld berechneten Interpolationsfunktion und die Verwendung numerisch effizienter Berechnungstools in Python werden Simulationszeiten für einen stationären Betriebspunkt einer 25-Segment-Zelle von deutlich unter 10s erreicht.

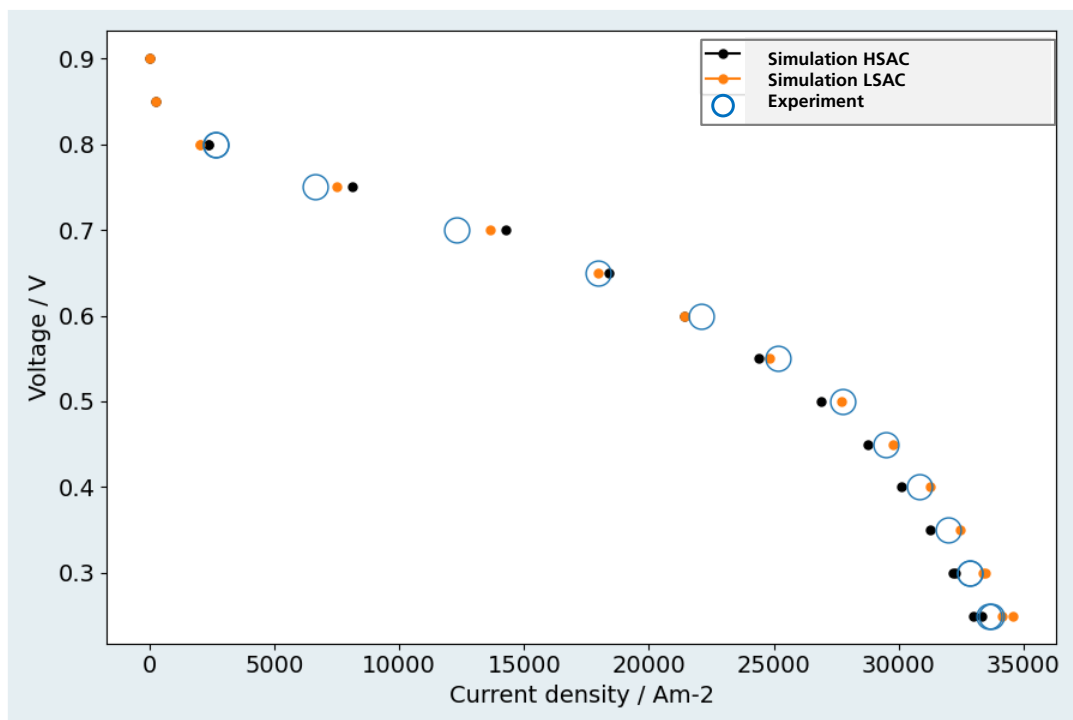


Abbildung 11: Simulierte Kennlinien mit dem gekoppelten 1D +1D ATC-Modell (zwei Elektrodenkonfigurationen: HSAC und LSAC) im Vergleich zu Messdaten (blaue Ringe) an einer 25 x 2 cm Along-the-Channel Testzelle mit 25 Segmenten.

Abbildung 11 zeigt zwei simulierte Strom-Spannungs-Kennlinien mit dem ATC-Modell im Vergleich zu experimentellen Daten. Simuliert wurden zwei verschiedene Elektrodenkonfigurationen („HSAC“ und „LSAC“, siehe AP2). Die Simulationen wurden in jedem Betriebspunkt mit den gleichen Betriebsparametern wie im Experiment (Counterflow-Konfiguration, Gasflüsse, Feuchten, Temperaturen, Gasdrücke) durchgeführt.

Beide Kennlinien zeigen einen ähnlichen Verlauf wie das Experiment, dennoch sind Unterschiede erkennbar, die sich durch die unterschiedliche Katalysator-Konfiguration erklären lassen: Bei hohen und mittleren Zellspannungen (niedrigen Stromdichten) zeigt die HSAC-Elektrode etwas bessere Performance als die LSAC, da Platin in den Poren nicht unter einer Ionomervergiftung leidet. Bei niedrigen Zellspannungen (hohen Stromdichten) ist es umgekehrt. Der Performanceverlust bei hohen Stromdichten lässt sich durch den erhöhten Massentransport des Sauerstoffs zu den Platinpartikeln in den Poren der HSAC-Elektrode erklären.

Ein weiterer Effekt ist im lokalen Stromverlauf zu erkennen: Abbildung 12 zeigt die simulierte Stromdichte und den Zellwiderstand entlang des Kanals bei einem Betriebspunkt, an dem hohe Ströme und somit hohe Wasserproduktion zu erwarten sind (0,5 V Zellspannung) für die zwei Elektrodenkonfigurationen: Der Zellwiderstand (unten) sinkt kontinuierlich vom Luftein- zum Luftauslass (Segment 1 bis 25) durch das im Verlauf produzierte Wasser. Die Stromdichte (oben) steigt nur bis etwa zur Zellmitte an, ab dort dominiert dann der Einfluss der Sauerstoffanreicherung im Kanal. In dieser Abbildung zeigt sich ebenfalls der Unterschied zwischen der HSAC und LSAC-Elektrode: Die LSAC liefert in der ersten Zelhälfte mehr Strom aufgrund ihrer besseren Aktivität bei diesen niedrigen Feuchtebedingungen, da die Pt-Partikel in den Primärporen bei den HSAC nur teilweise über geflutete Poren elektrochemisch aktiv sind. Im weiteren Verlauf steigt die Stromproduktion der HSAC leicht über die der LSAC-Elektrode, hier dominiert wieder die Konzentration des verbleibenden Sauerstoffs im Kanal.

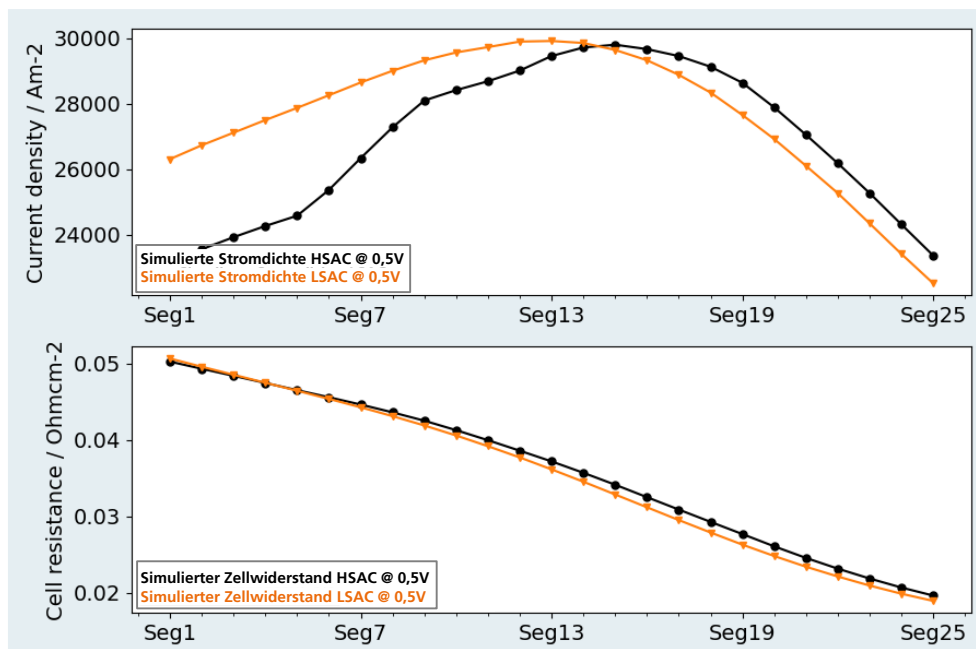


Abbildung 12: Lokale Strom- und Widerstandsverläufe (Simulation) entlang des Kanals für die zwei Elektrodenkonfigurationen bei 0,5 V Zellspannung. Segment 1 (links): Lufteinlass, Segment 25 (rechts): Wasserstoffeinlass.

### Visualisierung des 2D-ATC-Modells

Die gezeigten Effekte demonstrieren, dass die Kopplung des 1D-Modells mit dem ATC-Modell erfolgreich funktioniert und plausible Ergebnisse liefert. Trotzdem wird im Folgenden für die Verwendung des 1D-Modells im 3D-CFD Code (siehe AP 4: Validierung 3D-CFD-Simulation) der direktere Weg über die Integration von „user defined functions“ und nicht über das 2D-Modell eingeschlagen, da er für die CFD-Simulation Performance-Vorteile bietet.

Die Stärke des 2D Modells zeigt sich vielmehr in einer sehr schnellen, aber vereinfachten Simulation, die z.B. an einem Teststand zur Begleitung und besseren Analyse der Messungen (Vorhersage lokaler Bedingungen entlang des Kanals) genutzt werden kann.

Abbildung 13 zeigt beispielhaft mit 8 Segmenten, wie eine solche Visualisierung des Modells im Teststandbetrieb aussehen kann. In einer Übersicht über den Gaskanal wird im oberen Bereich der Wassertransport und die Feuchtebedingungen grafisch und farblich sowie im unteren Bereich relevante Parameter (hier: Gaskonzentrationen) in einem 2D-Plot dargestellt. Durch die Geschwindigkeit des Modells kann diese Ansicht alle 10 Sekunden (bei Verwendung der einfachen Elektrochemie) erneuert werden und einem Teststand-Benutzer somit nahezu „live“ lokal aufgelöste Vorhersagen (simuliert) über die Bedingungen in der Zelle bereitgestellt werden.

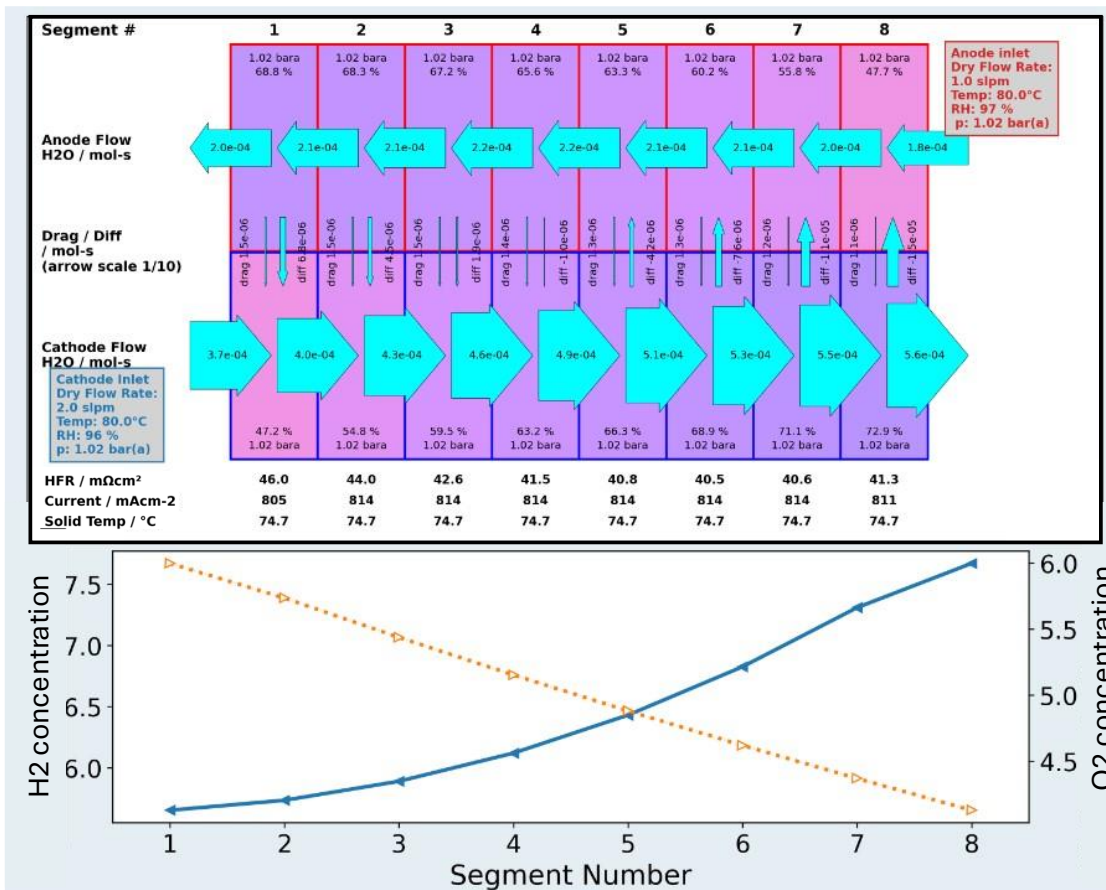


Abbildung 13: Visualisierung der Modellergebnisse (hier zur besseren Übersicht mit 8 Segmenten) zur möglichen Nutzung an einem Brennstoffzellenteststand

## 2D-ATC-Impedanzmodell

Zur Charakterisierung der lokalen Begebenheiten in der Along-the-channel (ATC)-Zelle dient neben der orts aufgelösten Stromdichtemessung auch die lokale Impedanzspektroskopie (siehe AP 6: Charakterisierung „ATC Zelle“). Zur Analyse der lokal gemessenen Spektren bedarf es eines mathematischen Modells, um die komplexe Kopplung zwischen „in-plane“-Prozessen, wie die Gasströmung im Kanal, und „through-plane“-Prozessen in den Transportschichten und der aktiven Katalysatorschicht zu fassen. Messungen an der segmentierten ATC-Zelle zeigen in der Regel folgende Charakteristika, wobei deren Ausprägung stark von den Betriebsbedingungen und der Segmentposition abhängt: Hochfrequenzwiderstand (HFR), linearer 45°-Ast, 1-2 ‚sichtbare‘ Impedanzbögen mit unterschiedlicher Zeitkonstante und ein induktives Eindrehen der Spektren bei niedrigen Frequenzen. Basierend auf den Arbeiten von A. Kulikovskiy [15] wurde das dort beschriebene 1D+1D Impedanzmodell herangezogen, leicht modifiziert und um die Relaxationsimpedanz erweitert.

Das ursprüngliche Modell umfasst die räumlich-verteilte Faradayimpedanz  $Z_{ct,p}$  (Ladungstransfers) inklusive Protonentransport sowie die Diffusionsimpedanz in der Katalysatorschicht  $Z_{O_2,cl}$ , der Gasdiffusionsschicht  $Z_{O_2,GDL}$  und im Kathodenkanal  $Z_{O_2,ch}$ . Dabei ist zu beachten, dass zur analytischen Lösbarkeit des gekoppelten Differentialgleichungssystems Annahmen getroffen werden mussten, welche die Verwendbarkeit des Modells auf kleine Stromdichten einschränkt. Zur Berechnung der lokalen Impedanzen bedarf es der Kenntnis der stationären Stromdichte- und daraus resultierende Sauerstoffkonzentrationsverteilung, welche in der Publikation durch eine Approximationsfunktion beschrieben wurde. In unserem Modell nutzen wir diese Funktion nicht, da wir mittels der segmentierten ATC-Zelle und der neuen Mehrkanal-Impedanzanlage (siehe AP 6.1: Mehrkanal-Teststände) in der Lage sind, die Stromdichteverteilung zu messen und damit über das Faraday'sche Gesetz die lokale Sauerstoffkonzentration zu berechnen. Messungen zeigen, dass die lokale Stromproduktion nicht nur durch das lokale Sauerstoffangebot bestimmt ist, sondern auch durch die lokale Feuchte und die daraus resultierenden Kopplungen zu Transportprozessen in der Elektrode und der Aktivität des Katalysators (siehe AP 2: 1D-through-plane Modell). Die Stromproduktion entlang der Strömungsrichtung von Sauerstoff ist somit bei weitem nicht monoton fallend, wie es in der Approximationsfunktion angenommen wurde. Durch die Verwendung real gemessener Stromdichteverteilungen und daraus gewonnenen lokalen  $O_2$ -Konzentrationswerten gewinnt das Modell an dieser Stelle an Genauigkeit. Eine weitere Modifikation zum ursprünglichen Modell ist die Hinzunahme einer Relaxationsimpedanz  $Z_{relax}$  (8) nach Göhr et al. [16], welche den Einfluss einer Potentialänderung auf die Durchtrittsreaktion aufgrund Änderungen des Zustands der Phasengrenzfläche beschreibt. Diese Änderungen können z.B. die in der Modellentwicklung in AP 2 beschriebene Ionomervergiftung oder die Anbindung von Poren-Platin an das Ionomernetzwerk sein, und werden mit der Zeitkonstante  $\tau$  beschrieben.

$$Z_{relax} = \frac{1 + i * \omega * \tau}{j_0 * \partial \ln(k) / \partial \Phi} \quad (8)$$

Mit Hilfe des Modells und eines Least-Squares-Fitalgorithmus wurden die unterschiedlichen Impedanzanteile bestimmt und deren Modellparameter extrahiert.

Um die Leitungsfähigkeit dieses Impedanzmodells zu demonstrieren, wird hier das Fitergebnis anhand zweier EIS-Messungen mit der ATC-Zelle bei Zellspannungen von 850 mV (Abbildung 14 a) und 800 mV (Abbildung 14 b) diskutiert. Die rote durchgezogene Linie zeigt jeweils ein gemessenes Spektrum an Segment #23, welches sich in der Nähe des Kathodenauslasses bzw. Anodeneinlasses („Counter-Flow“-Konfiguration) befindet. Die gestrichelten Linien sind die simulierten Impedanzen, wobei die Gesamtimpedanz eine gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum zeigt. Trotz geringer Stromdichte bei 850mV ist die Sauerstofftransportimpedanzen in der Katalysatorschicht ( $Z_{O_2,cl}$ ) gegenüber dem Durchtrittswiderstand ( $Z_{ct,p}$ ) nicht zu vernachlässigen. Bei einer Zellspannung von 800mV zeigt die Messungen einen deutlich separierten Niederfrequenzbogen, welcher mit Hilfe des Modells der

Sauerstofftransportimpedanzen in der GDL und der Kanalimpedanz zugewiesen werden kann. Der Impedanzvektor bei einer Frequenz von 100Hz zeigt die Phasenlage der einzelnen Impedanzanteile. Der Fit aller Spektren der segmentierten ATC-Zelle mit 25 Segmenten kann die inhomogenen Bedingungen entlang des Gaskanals aufzeigen. So ist ein einfach zu extrahierender Wert der Hochfrequenzwiderstand (HFR), der ein Maß für den Wassergehalt der Membran ist. Abbildung 15a) zeigt bei gegebenen Betriebsbedingungen ein Austrocknen der Membran auf der Seite des Anodeneinlasses und somit ein Anstieg des HFRs. Bei Verringerung der Zellspannung von 850 auf 800mV steigt die Stromdichte und somit die Wasserproduktion, worauf der HFR sinkt. Der Einfluss der Feuchte zeigt sich auch in der protonischen Leitfähigkeit der Kathode (Abbildung 15b). Diese fällt in Richtung Anodeneinlass ab, verbessert sich aber mit zunehmender Wasserproduktion (Stromdichte).

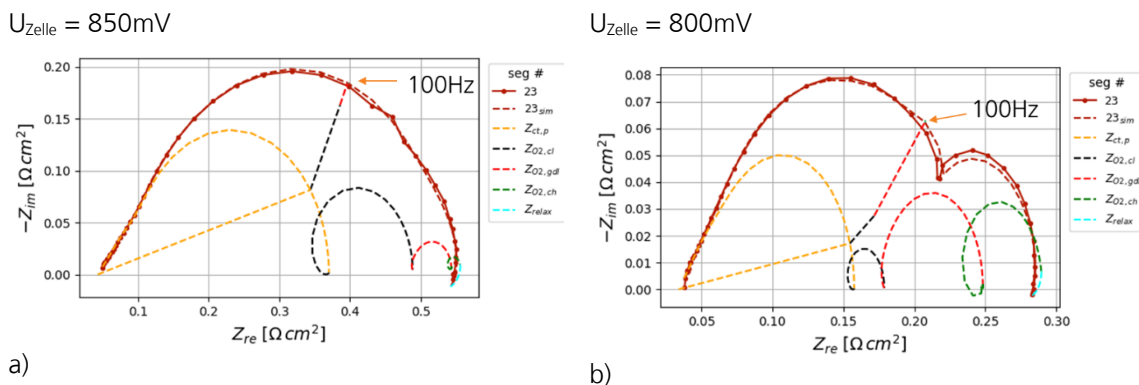


Abbildung 14: Gemessenes und gefittetes Spektrum von Segment #23, welches sich nahe des Luftauslasses befindet. Zusätzlich sind die verschiedenen Impedanzanteile als Spektrum und als Vektor bei einer Frequenz von 100Hz dargestellt. a) Bei einer Zellspannung von 850 mV ist die Kanalimpedanz verschwindend gering, b) schon bei 800mV haben die GDL- und die Kanalimpedanz einen großen Anteil auf die Gesamtimpedanz.

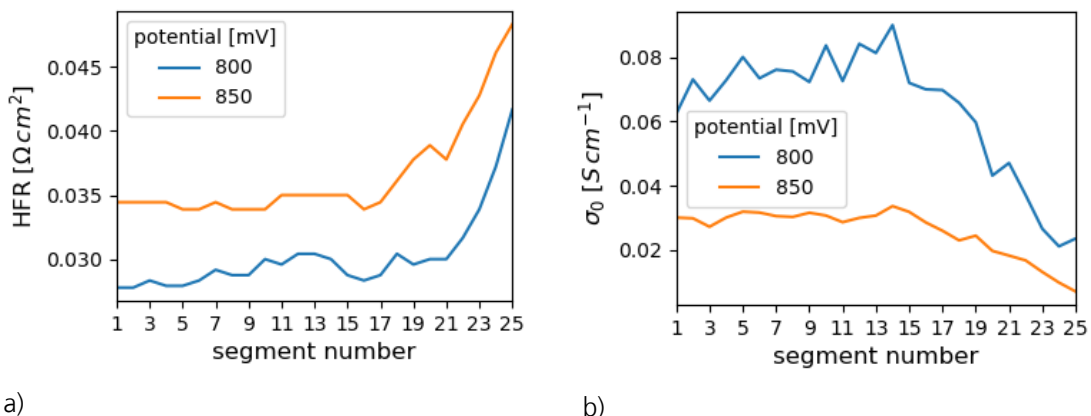


Abbildung 15: Aus den ortsaufgelösten Impedanzmessungen extrahiert: a) lokaler Hochfrequenzwiderstand und b) die lokale protonische Leitfähigkeit der Katalysatorschicht.

Um auch Spektren, gemessen bei großen Stromdichten, analysieren zu können, wurde das Modell mit dem Ansatz aus der Publikation von A. Kulikovskiy [17] erweitert. Hierbei handelt es sich um ein 1D-Impedanzmodell, welches auf die „Bedürfnisse“ der 2D-Implementierung (along-the-channel) angepasst werden konnte. Die wichtigsten Schritte werden im Folgenden schematisch erklärt.

Grund für die Limitierung des ursprünglichen Modells [15] auf kleine Stromdichten ist die Tatsache, dass bei hohen Stromdichten weder das protonische Potential ( $\phi_p$ ), noch die Sauerstoffkonzentration ( $c_{O_2}$ ) als

konstant entlang der Elektrodendicke (through-plane) angenommen werden kann und mittels folgender Gleichungen berechnet werden muss

$$C_{at} \frac{\partial \eta}{\partial t} - \sigma_p \frac{\partial^2 \eta}{\partial x^2} = -i^* \left( \frac{c}{c_{ref}} \right) \exp \left( \frac{\eta}{b} \right) \tag{9}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D_{ox} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = -\frac{i^*}{4F} \left( \frac{c}{c_{ref}} \right) \exp \left( \frac{\eta}{b} \right) \tag{10}$$

wobei  $\eta$  die Überspannung ist und wie folgt definiert:  $\eta = (\phi_e - \phi_p - U^{eq})$ .

Nicht vernachlässigbare Gradienten dieser beiden Lösungsvariablen lassen keine analytische Lösung für die „gestörten“ Variablen ( $\tilde{\phi}_p, \tilde{c}_{O_2}$ ) der oberen Gleichung im Laplace-Raum zu, welche zur Berechnung der Impedanz notwendig sind. Die Spektren können nur numerisch und somit zeitaufwändig gelöst werden, was die Verwendung des Modells für Parameter-Fitroutinen nahezu unbrauchbar macht. Mittels Diskretisierens der Elektrode und der Annahme eines stückweise konstanten Potential- und Sauerstoffkonzentrationsverlaufs in diesen Subdomänen (Abbildung 16 rechts), lässt sich das Problem als Funktion der Randbedingung stückweise analytisch lösen. Die Berechnung der Impedanz reduziert sich somit auf eine Rekursionsformel mit nur einer Unbekannten: dem gestörten Sauerstofffluss am Interface CL|Membran ( $\tilde{J}_{O_2}^{ch}$ ), welche über eine Nullstellensuche numerische schnell gefunden werden kann.

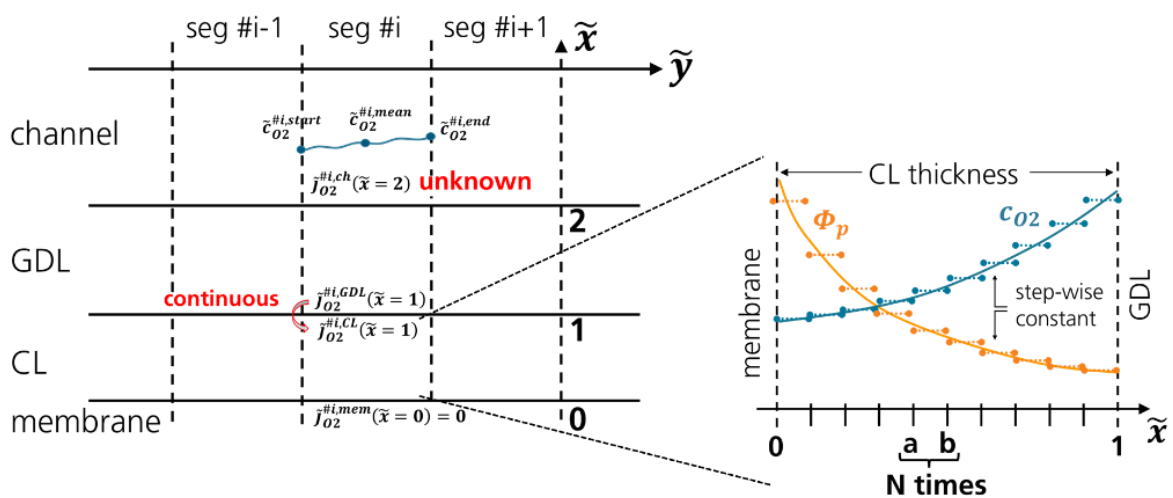


Abbildung 16: Schematische Darstellung einer segmentierten Zelle mit den Rechendomains Kathodengaskanal, GDL und Katalysatorschicht gegliedert in Segmentbereiche. Der kontinuierliche Verlauf des protonischen Potentials und der Sauerstoffkonzentration wird über Mittelwertbildung in N-Abschnitte diskretisiert.

Zur Berechnung der lokalen Impedanz (2D-Effekte „Along-the-channel“) bedarf es nun der Kenntnis der Kanalimpedanz, welche durch Sauerstoffkonzentrationsoszillationen ( $\tilde{c}_{O_2}[\tilde{y}]$ ) im Gaskanal mittels die EIS-Messung selbst induziert werden.

Die einfachste Beschreibung des Sauerstofftransports im Kanal ( $c_{ch}$ ) mittels Konvektion ist wie folgt:

$$\frac{\partial c_{ch}}{\partial t} + v \frac{\partial c_{ch}}{\partial y} = -\frac{D_{GDL}}{h} \frac{\partial c_{GDL}}{\partial x} \Big|_{x=l_{GDL}+l_{CL}} \tag{11}$$

mit der Gasgeschwindigkeit  $v$  im Kanal und dem Diffusionsfluss in die GDL als Term auf der rechten Seite der Gleichung beschrieben. Hierbei ist  $D_{GDL}$  die  $O_2$ -Diffusionskonstante in der GDL,  $h$  die Kanalhöhe und  $l_{GDL}, l_{ch}$  die GDL- bzw. CL-Dicke.

Dies ergibt für die Laplace-transformierte Störung der  $O_2$ -Konzentration  $\widetilde{c}_{ch}$  folgende Transportgleichung in dimensionsloser Form

$$\lambda \bar{J} \frac{\partial \widetilde{c}_{ch}}{\partial \bar{y}} = -i\omega \xi^2 \widetilde{c}_{ch} - \bar{j}o_2 \quad (12)$$

mit

$$\lambda = \frac{4Fhvc_h^{in}}{LJ} \quad (13)$$

und

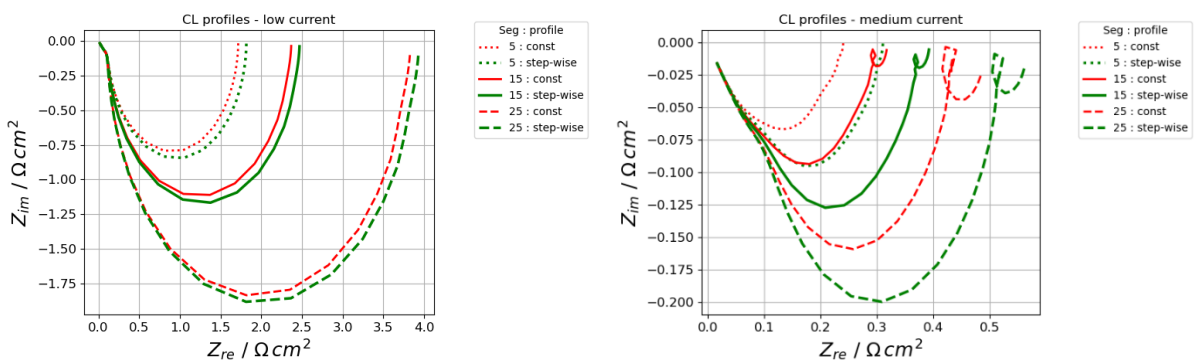
$$\xi = \sqrt{\frac{4Fhc_h^{in}}{C_{dl}l_t b}} \quad (14)$$

$\bar{J}$  ist die gestörte mittlere Stromdichte in dimensionloser Form und  $\bar{j}o_2$  der unbekannte gestörte  $O_2$ -Fluss in die GDL.

Betrachtet man das Phänomen der Kanalimpedanz segmentweise, wie sie im Labor an einer segmentierten Zelle gemessen werden kann, dann lässt sich bei Kenntnis der  $O_2$ -Oszillation am Eintritt des Segments und der Annahme eines mittleren gestörten  $O_2$ -Flusses  $\bar{j}o_2$  in die GDL die  $O_2$ -Oszillation am Austritt des Segments analytisch berechnen.

Da  $\bar{j}o_2[\bar{x} = 2]$  als Funktion von  $\bar{j}o_2[\bar{x} = 1]$  beschrieben werden kann, bleibt als Unbekannte lediglich der gestörte Sauerstofffluss am Interface CL|Membran ( $\bar{j}o_2[\bar{x} = 1]$ ), welcher auch in der Beschreibung des 1D-Through-plane EIS-Modells unbekannt ist. Somit können beide Prozesse gemeinsam gekoppelt, und über eine Nullstellensuch die Impedanz berechnet werden.

Mit Hilfe der orts aufgelösten Messung der Stromdichte kann die mittlere  $O_2$ -Konzentration im Kanal für jedes Segment mittels Faraday-Gesetz bestimmt und muss nicht simuliert werden. Diese Steady-State  $O_2$ -Konzentrationsverläufe gehen in die Berechnung der Impedanzspektren mit ein.



a)

Abbildung 17: Simulation lokaler Impedanzspektren unter Verwendung konstanter Bedingungen in der Elektrode (rot) und der Berücksichtigung der inhomogenen Bedingungen in der Elektrode (grün) bei a) geringen Stromdichten und b) mittleren Stromdichten.

Die simulierten Spektren in Abbildung 17a) zeigen nur geringe Unterschiede in den beiden Modellen, da diese bei kleinen Stromdichten ( $<100\text{mA/cm}^2$ ) gerechnet wurden und somit Gradienten in der  $\text{O}_2$ -Konzentration und der Überspannung vernachlässigbar sind ( $<3\%$ ). Bei größeren Stromdichten (Abbildung 17b) zeigt sich, dass die Gradienten nicht vernachlässigbar sind und in dem Modell berücksichtigt werden müssen.

Den Einfluss der drei Subdomains (Kanal, GDL und CL) zeigt Abbildung 18. Exemplarisch werden hier Spektren dreier Segmente (nahe Lufteinlass: #5, mittig: #15, Luftauslass: #25) gezeigt, welche unterschiedliche Prozesse beinhalten: (rot) Prozesse nur in der Katalysatorschicht (CL), (grün) die Hinzunahme des Massentransports in der GDL verschiebt den Widerstand bei niedrigen Frequenzen zu höheren Realteilen, (blau) die Hinzunahme der Kanalimpedanz zeigt sich in einem zusätzlichen Impedanzbogen, welcher von Lufteinlass nach Luftauslass zunimmt.

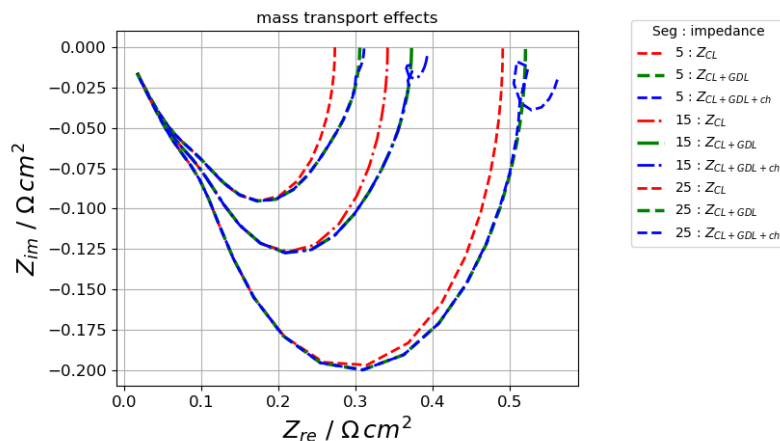
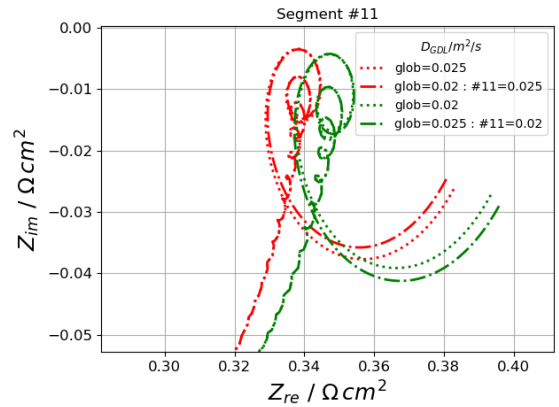
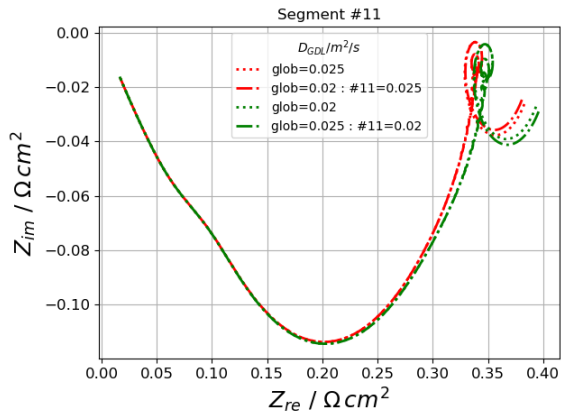


Abbildung 18: Auftrennung der unterschiedlichen Impedanzen verursacht durch Katalysatorschicht, GDL und Kanal an unterschiedlichen Stellen in der Zelle.

Zeitlimitierend für das Berechnen der Spektren ist die Tatsache, dass das Spektrum an der Stelle „i“ von der Impedanzantwort aller Segmente ( $i-1, i-2, \dots$ ) entgegen der Strömungsrichtung abhängig ist, und somit immer im Voraus berechnet werden müssen. Somit stellt sich die Frage, ob zur lokalen Parameteranpassung mittels gemessener Spektren immer alle Segmente berechnet werden müssen, oder ob zum Fitten von Segment # $i$ , die Berechnung von Segment #1 ausreicht. Exemplarisch zeigt Abbildung 19 das Impedanzspektrum von Segment #11 bei lokal und global veränderter  $\text{O}_2$ -Diffusionskonstante ( $D_{\text{GDL}}$ ) der GDL. In zwei Simulationen wurde das Spektrum mit  $D_{\text{GDL}}=0.025\text{m}^2/\text{s}$  und zwei Spektren mit 20%-reduzierter Diffusivität ( $D_{\text{GDL}}=0.02\text{m}^2/\text{s}$ ) berechnet. Die bei gleicher Diffusionskonstante berechneten Spektren unterscheiden sich darin, dass die Diffusivität global bei allen anderen Segmenten entweder bei  $0.025$  bzw.  $0.02\text{m}^2/\text{s}$  angenommen wurde. Es zeigt sich, dass bis zum Sichtbarwerden der Kanalimpedanz das Spektrum ausschließlich auf die lokale Diffusivität reagiert, und somit beim Fitten dieses Parameters das lokale Spektrum ausreicht. Selbst in niederfrequenten Bereich der Kanalimpedanz wirkt das lokale Diffusionsvermögen der GDL stärker auf das Spektrum als die Kopplung über die Impedanzantwort vorhergehender Segmente. Somit ist diese Kopplung der Segmente über die  $\text{O}_2$ -Konzentrationsoszillationen für die lokale Parametersensitivität eher schwach und auf niedrige Frequenzen reduziert.

Somit konnte hier gezeigt werden, dass es im ersten Schritt ausreicht, ohne die Kopplung mit den „upstreaming“ Segmenten, die Parameterextraktion mittels einer beschleunigten (nicht-gekoppelten) Fitroutine. Für die präzisere Parameterfindung kann dann in einem engeren Parameterraum das vollgekoppelte Modell benutzt werden.



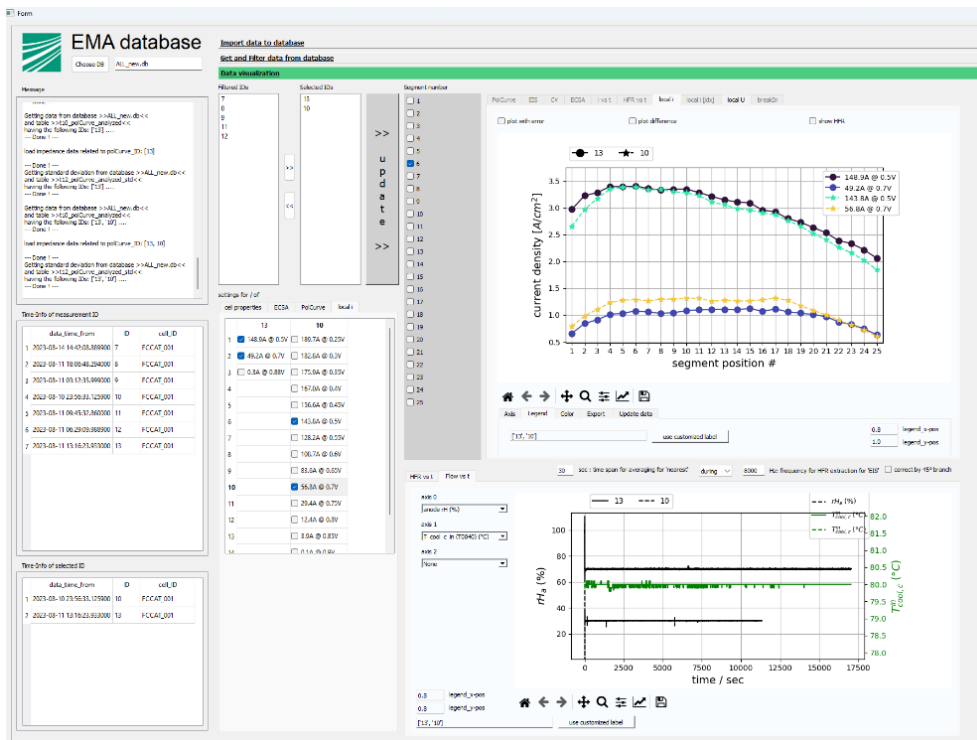
b)

a)

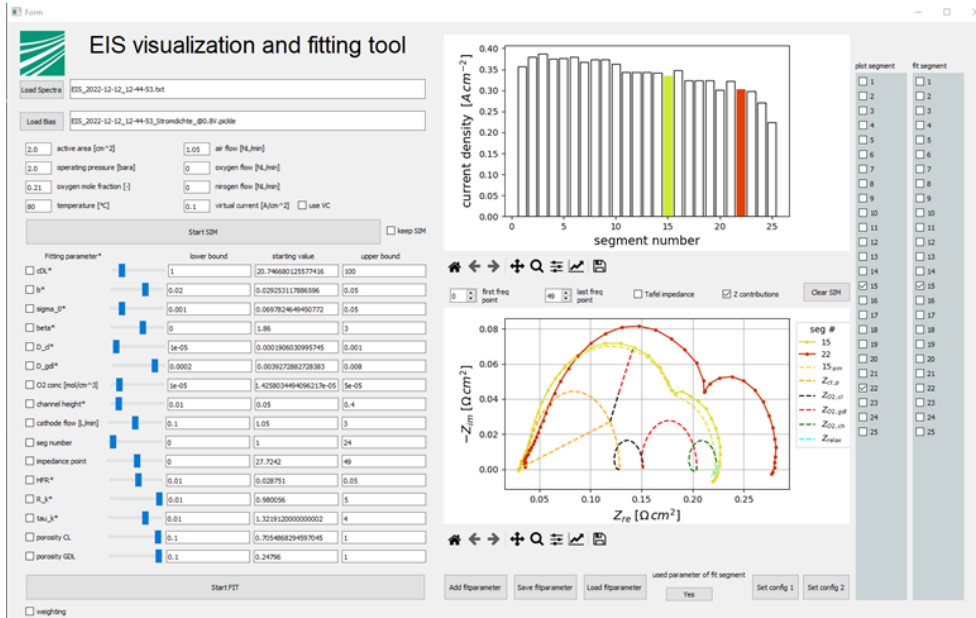
Abbildung 19: Untersuchung des Einflusses der Sauerstoffdiffusionskonstante auf das Spektrum des Segments #11.

Die beiden hier beschriebenen Modelle wurden in Python programmiert und eine graphische Benutzeroberfläche (GUI) in PyQt5 entwickelt (Abbildung 20).

Eine GUI wurde auch zur Visualisierung der lokalen Stromdichte, HFRs und ECSAs geschrieben. Dabei greift die GUI auf eine SQLite-Datenbank zu, in welche alle gemessenen Rohdaten gespeichert werden. Die Entwicklung der Datenbank war ebenfalls Teil dieses Arbeitspakets.



a)



b)

Abbildung 20: Graphische Oberfläche zur Visualisierung und Analyse von a) lokal gemessener Stromdichten, b) lokal gemessener Impedanzspektren.

### 1.3 AP 4: Validierung 3D-CFD-Simulation

Für die Validierung des CFD-Performance Modells für LT-PEM-Brennstoffzellen des Projektpartners AVL wurden im AP4 3D-Simulationen für die Fraunhofer ISE "Along-the-channel"-Zelle (ATC-Zelle) mit einer aktiven Fläche von 50 cm<sup>2</sup> sowie für eine Vollformat-Zelle (284 cm<sup>2</sup>) basierend auf dem Generischen Stack-Design des ZSW durchgeführt. Zusätzlich zum Vergleich der charakteristischen Brennstoffzellen-Kennlinie wurde bei der Validierung speziell der Fokus auf lokale Effekte, welche durch die Zellgeometrie und Betriebsbedingungen verursacht werden, gelegt. Dazu wurden in den Experimenten mit der segmentierten ATC-Zelle (siehe Abbildung 21) Messreihen mit zwei unterschiedlichen GDL-Materialien für Variationen der Gaseinlassfeuchten, Stöchiometrien, Kühltemperatur sowie des Betriebsdrucks durchgeführt. Darüber hinaus wurden, wie im AP 6 beschrieben, zwei unterschiedliche Flow-Field Geometrien in der ATC-Zelle eingesetzt.

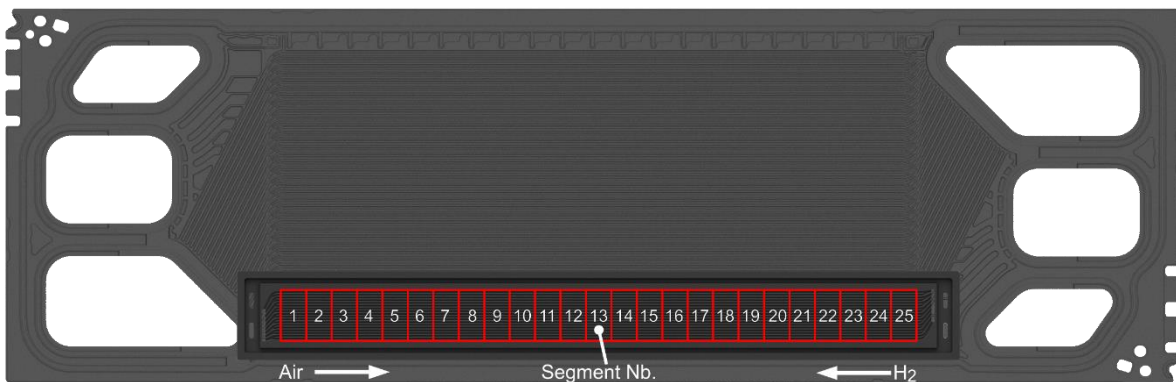


Abbildung 21: Flow-Fields der Fraunhofer ISE ATC-Zelle inklusive Segmentierung und der Vollformat-Zelle (im Hintergrund)

#### Simulation „Along-the-channel“-Zelle

Als Grundlage qualitativer CFD-Simulationen wurde ein Rechennetz (Mesh) basierend auf den Abmessungen der ATC-Zelle entwickelt. Zusätzliches Ziel des Meshing-Prozesses, neben der Genauigkeit der Diskretisierung, war die Erhöhung der Rechengeschwindigkeit durch Selektion der tatsächlich notwendig zu vernetzenden Zellelemente. Dazu wurde ein Einzelsegment-Mesh (10x20 mm) inklusive Kühlstruktur sowie ein Einzelkanal-Mesh mit den Abmessungen 250x1 mm aufgebaut und getestet.

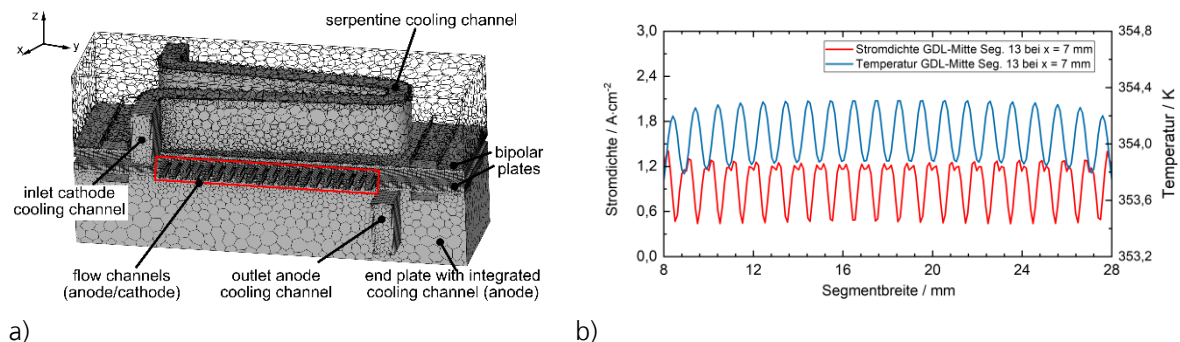


Abbildung 22: a) Darstellung des Einzelsegment-Meshes, b) Stromdichte- und Temperaturverteilung für das Segment 13 an der Stelle  $x = 7$  mm für  $RH_{a/c}=70/90\%$ ,  $U_{cell} = 0,7$  V und  $T_{cell} = 80$  °C, ausgewertet in der Mitte der Kathoden-GDL

Durchgeführte Simulationen mit dem Einzelsegment-Mesh zeigten eine nahezu homogene Temperatur- sowie Stromdichteverteilung über die Gaskanäle senkrecht zur Strömungsrichtung (siehe Abbildung 22a).

Basierend auf diesen Ergebnissen folgt, dass zur Interpretation der Messdaten keine Simulation aller Kanäle notwendig ist und eine Wiederholeinheit (Steg/Kanal) in Form des Einzelkanal-Meshs (siehe Abbildung 23a) mit voller Kanallänge ausreichend ist. Zudem wurde die detaillierte Vernetzung der Kühlstruktur durch Randbedingungen auf den Bipolarplatten ersetzt, wodurch der Einzelkanal als strukturiertes Mesh realisiert werden konnte. In Summe wurde damit die Rechengeschwindigkeit durch Reduktion der Volumenelemente und eine numerisch effizientere Mesh-Struktur erhöht.

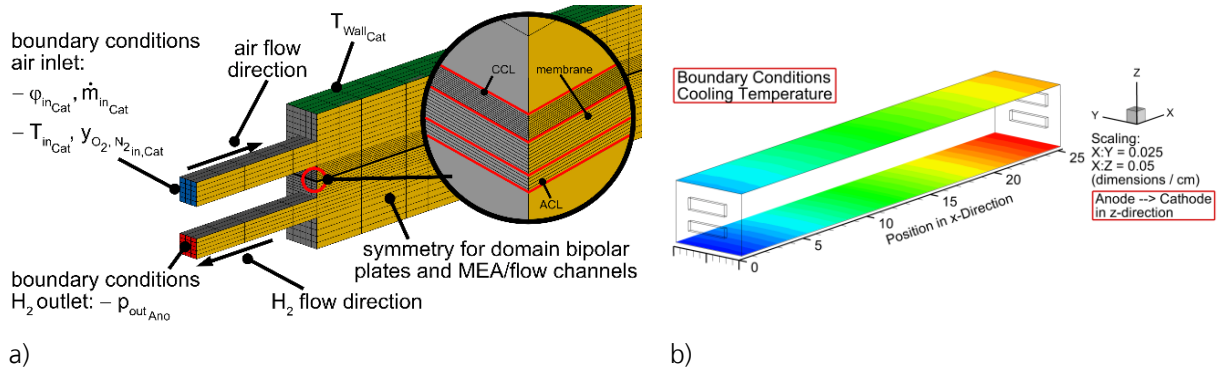


Abbildung 23: a) Übersicht der Initial- und Randbedingungen des Einzelkanal-Meshs, b) vereinfachte Zellkühlung via Randbedingungen auf den Oberflächen der Bipolarplatten

Zur Bestimmung des spezifischen Diskretisierungsgrades hinsichtlich relevanter Gradienten in den verschiedenen Zonen (GDL, MEA, Kanäle, Bipolarplatten) wurde eine vereinfachte Mesh-Studie angefertigt. Die final für die MEA und GDLs verwendeten Auflösungen sind in Tabelle 1 zu finden.

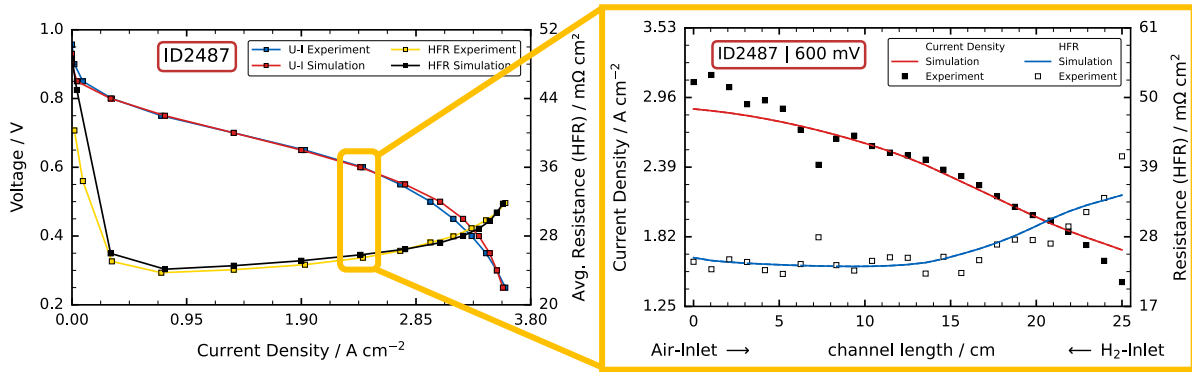
Tabelle 1: Übersicht der verwendeten Auflösung für die MEA und GDLs (GDL-Werte für dünnere GDL)

Mesh Zone	In-Plane/"along-the-channel"	Through-Plane
Kathoden GDL	100/1000 µm	26 µm
Kathoden Katalysatorschicht		1 µm
Membran		
Anoden Katalysatorschicht		
Anoden GDL		

Dem LT-PEM-Brennstoffzellen Modul in FIRE M folgend ist das Mesh im Modell in zwei Domains unterteilt, wobei eine die Bipolarplatten und die dort auftretenden Ladungs- sowie Wärmetransporte abdeckt. Für die vereinfachte Zellkühlung wurde eine Funktion implementiert, welche potenzielle in den Experimenten ermittelte Gradienten der Kühlmitteltemperatur über die Kanallänge linear einbindet (siehe Abbildung 23b) und damit zusätzlich hilft lokale Effekte besser nachzubilden.

In der zweiten Domain (Kanäle und poröse Schichten) wird eine Zweiphasenströmung gerechnet und Effekte wie Phasenänderungen infolge von Verdampfung oder Kondensation berücksichtigt. Für das in LT-PEM-Brennstoffzellen wichtige Wassermanagement werden im Ionomer die Transportmechanismen der Diffusion und des elektroosmotischen Zugs modelliert, welche speziell die Befeuchtung der Membran beeinflussen und damit die Zelleistung. Über das Agglomerat-Modell von FIRE M wird vereinfacht die Mikrostruktur der Elektroden definiert. Die Randbedingungen des Modells (Massenstrom, Druck, Feuchte, Gas- und Kühlmitteltemperaturen) folgen aus den Messdaten der ATC-Zelle, wobei der Massenstrom auf die kleinere aktive Fläche des Einzelkanals skaliert ist. Eine detaillierte Beschreibung des LT-PEM-Brennstoffzellen Moduls von FIRE M ist in Fink et al. [18] zu finden.

Abbildung 24 zeigt für die Modellvalidierung den Vergleich der simulierten und experimentellen Kennlinie und die Entwicklung des mittleren Zellwiderstands sowie die lokalen Ergebnisse der Messreihe ID2487 bei einer Zellspannung von 600 mV.



a) *Vergleich simulierter und experimenteller Kennlinien und Entwicklung des mittleren Zellwiderstands, b) Verlauf lokaler Stromdichte und HFR bei 600 mV (Betriebsbedingungen ID2487: Einlassfeuchte $e_{Ano/Cat} = 30/70\%$ , Kühltemperatur = 80 °C, Auslassdruck = 2 bar(a))*

Das Modell zeigt sowohl beim globalen (Kennlinie) wie auch für den lokalen Vergleich eine gute Übereinstimmung zu den Messdaten der ATC-Zelle. Für die Kennlinie werden potentialabhängige Effekte in den charakteristischen Bereichen der Aktivierung, Ohm'schen Verluste und Massentransportlimitierung gut nachgebildet. Zur Optimierung des Modells im Aktivierungsbereich wurde die Austauschstromdichte in der Butler-Volmer Gleichung zusätzlich um den Einfluss der Platin-Oxid-Belegung nach Subramanian et al. [19] ergänzt. Als Potential  $\bar{U}_{CCL}$  zur Bestimmung des Platin-Oxid-Belegungsgrades  $\theta_{PtO}$  wurde vereinfacht der Mittelwert der gesamten CCL verwendet.

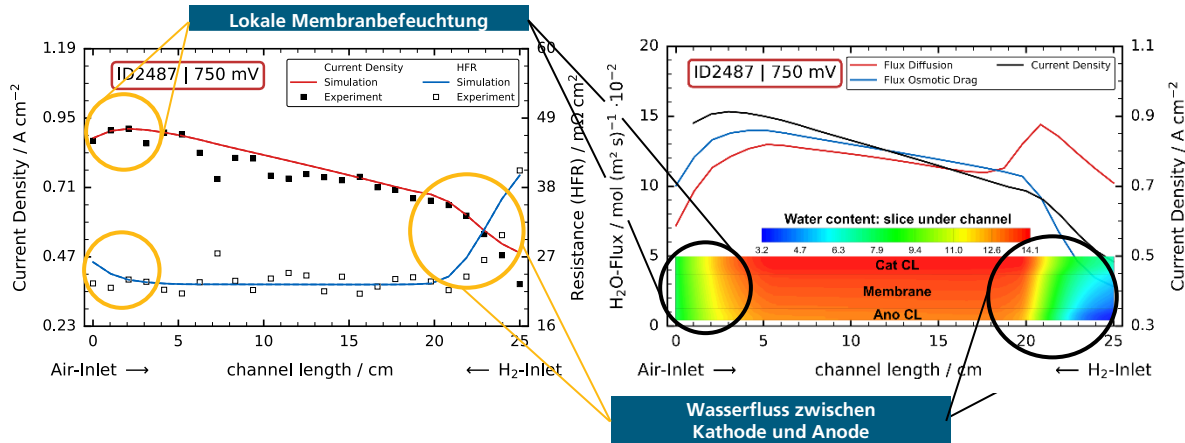
$$J_{ref\,cat}^0 = J_{ref\,PtO}^0 (1 - \theta_{PtO}) \exp\left[\frac{-\omega\theta_{PtO}}{RT}\right] \quad (15)$$

Platin-Oxid-Belegungsgrad nach Hao et al. [20] basierend auf Subramanian et al. [19]

$$\theta_{PtO} = \frac{1}{1 + \exp[22,4(0,818 - \bar{U}_{CCL})]} \quad (16)$$

Zur Modellierung der Massentransportlimitierung wurden die Parameter der Tortuosität sowie die Größen des Agglomeratradius und der Ionomer-Dünnschichtdicke des Agglomerat-Modells fix für die ATC-Zelle eingestellt. Speziell der Massentransportwiderstand im Agglomerat, primär definiert über die Ionomerfilmstärke, zeigte eine starke Sensibilität in Bezug auf das Strom-Spannungsverhalten des Modells.

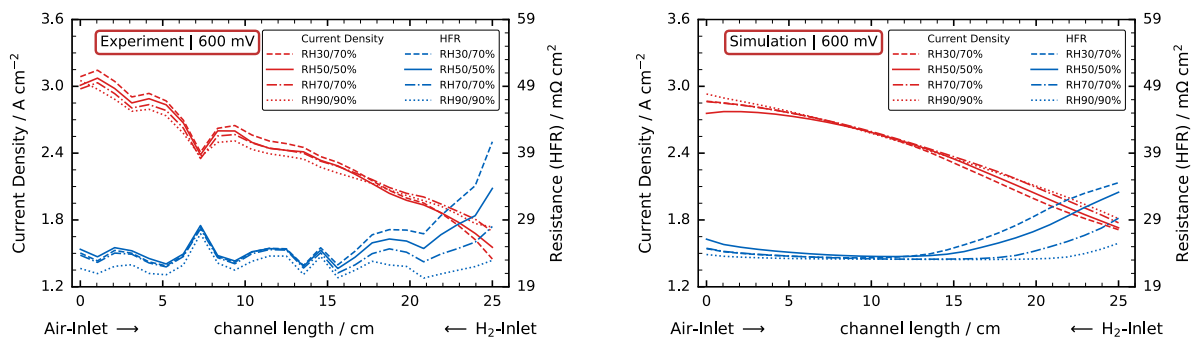
Hinsichtlich lokaler Ergebnisse wurde mit dem Modell ebenfalls eine gute Übereinstimmung zu den Messdaten erzielt. Die Messreihe ID2487 zeigt lokale Effekte speziell nahe der Kanaleinlässe, deren Ausprägung potentialabhängig ist. Eine detaillierte Analyse mit dem Modell zeigt zusätzlich den Einfluss des Wassermanagements und den damit verbundenen Transportmechanismen in den porösen Schichten. Ergänzend zu den Ergebnissen bei 600 mV wird die lokale Abhängigkeit bei 750 mV sowohl für den Strom wie auch für den HFR deutlicher (siehe Abbildung 25a). Im Bereich des Lufteinlass ist ein Anstieg des Stroms über die ersten Segmente zu beobachten, während simultan der HFR auf ein stabiles Niveau absinkt.



a) *Abbildung 25: a) Lokale Stromdichte und HFR, b) Vergleich Wasserfluss zwischen Kathode und Anode durch Diffusion und elektroosmotischen Zug sowie Zellbefeuchtungsgrad*

Abbildung 25b zeigt ergänzend dazu die Entwicklung des lokalen Membranbefeuchtungsgrades sowie des Wasserflusses zwischen Anode und Kathode, welcher im Bereich des Stromanstiegs einen geringen Wert und damit eine lokal unzureichende Befeuchtung der Membran aufweist. An dieser Stelle kann die über den Massenstrom eingebrachte Feuchte und der Produktwasseranteil infolge der Elektrodenreaktion die Membran nicht schnell genug befeuchten. Ein Problem, das bei kleinerem Potential mit höherer Stromproduktion und Produktwasseranteil kompensiert wird. Die stärkere Stromabnahme Richtung Luftauslass ist dagegen eine Folge des Wasserflusses zwischen Anode und Kathode. Die Analyse des Wassertransports in Abbildung 25b zeigt, dass die Zelle in diesem Bereich durch den hohen Wasserfluss von Kathode zur Anode (diffusionsbedingt) austrocknet. Der Gradient in diesem Bereich resultiert daraus, dass kathodenseitig Richtung Luftauslass durch das Produktwasser und die Einlassfeuchte von 70 % ein großer Wasseranteil vorliegt, während auf der Anode am H<sub>2</sub>-Einlass mit 30 % Einlassfeuchte sehr trockene Bedingungen herrschen. Der Effekt des Diffusionsflusses wird zudem dadurch verstärkt, dass der Verlust kathodenseitig nur gering über den stromabhängigen osmotischen Zug kompensiert werden kann.

Zusätzlich zur Messreihe ID2487 wurde die Modellvalidierung für die eingangs erwähnten Variationen ausgewählter Betriebsbedingungen durchgeführt, wobei ein fixes Set an Parameterwerten erarbeitet wurde, das die experimentell gemessenen Effekte infolge der sich ändernden Bedingungen nachbildet. Exemplarisch für die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment sind in Abbildung 26 die lokalen Ergebnisse für vier Variationen der Gaseinlassfeuchten gezeigt.



*Abbildung 26: Vergleich lokaler Ergebnisse aus Experiment und Simulation für die Feuchtevariationen (konstante Betriebsbedingungen: Kühltemperatur = 80 °C, Auslassdruck = 2 bar(a))*

Die Variationen verdeutlichen die vorab erläuterten Auswirkungen des Wassermanagements auf die Zelleistung, wobei höhere Einlassfeuchten die negativen Effekte nahe den Einlässen abschwächen und umgekehrt. Speziell anodenseitig (H<sub>2</sub>-Einlass) ist ein stetiger Anstieg des Stroms ausgehend von den 30 zu 90 % zu erkennen sowie ein starkes Absinken des HFR.

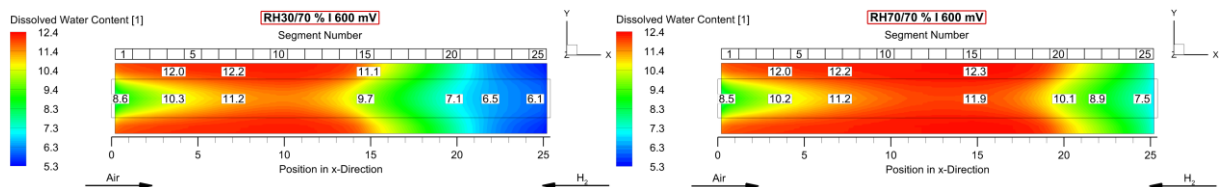


Abbildung 27: Vergleich Membranwassergehalt für RH30/70% und RH70/70% bei 600 mV, Auswertung mittig der Membran in in-plane mit Einfluss von Kanal/Steg (konstante Betriebsbedingungen: Kühltemperatur = 80 °C, Auslassdruck = 2 bar(a))

Der Anstieg der lokalen Membranfeuchte an den Kanaleinlässen ist in Abbildung 27 am Vergleich für RH30/70% zu RH70/70% dargestellt. Hinsichtlich der Feuchteabhängigkeit werden in FIRE M neben den erwähnten Mechanismen Ad-/Desorptionsprozesse für den Massetransfer zwischen Gas- und gelöster Phase modelliert und damit Einfluss auf das Verhalten der Wasseraufnahme und -abgabe des Ionomers genommen. Die Definition der beiden Raten wurde jeweils über einen Arrhenius-Ansatz gelöst, wobei die Werte für die Referenztemperatur  $T_{ref}$  und Aktivierungsenergie  $E_{act}$  aus Ge et al. [21] übernommen wurden. Die Referenzwerte  $K_{i,ref}$  wurden für das Verhalten der ATC-Zelle fix eingestellt.

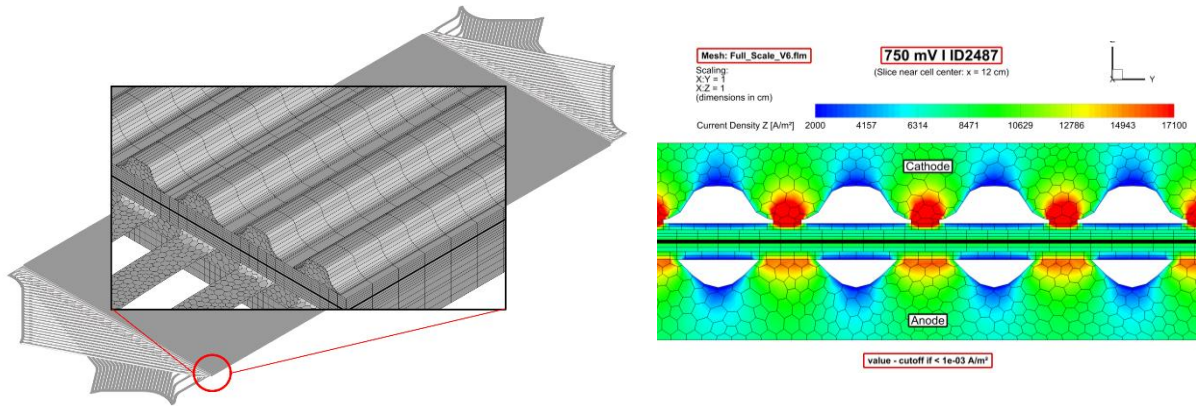
$$K_i = K_{i,ref} C_W \exp \left[ \frac{E_{act}}{R} \left( \frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (17)$$

Abschließend kann für die Modellvalidierung und 3D-Simulation der ATC-Zelle festgehalten werden, dass sowohl für den globalen als auch lokalen Vergleich eine gute Übereinstimmung für die untersuchten Betriebsbedingungen und deren Variationen erzielt wurden. Das Modell ist in der Lage, die in den Experimenten ermittelte, komplexe Kopplung von Zellfeuchte, Strom und Widerstand nachzubilden. Für die beschriebenen lokalen Effekte zeigen die 3D-Simulationen eine geometrische Abhängigkeit entlang des Kanals, wie auch in in- & through-plane und unterstreichen damit abhängig von den benötigten Informationen deren Notwendigkeit trotz höherem Rechenaufwand gegenüber 1D/2D-Modellen.

## Simulation „Vollformat“-Zelle

Zusätzlich zur Charakterisierung im AP 7 wurden mit FIRE M 3D-CFD-Simulationen für die auf dem Design des Generischen Stack vom ZSW basierenden Vollformat-Zelle durchgeführt. Dafür wurden im Rahmen des AP 4 die Voraussetzungen zur Modellierung der Vollformat-Zelle erarbeitet, die den aufwendigeren Prozess der Mesh-Entwicklung, der vom Projektpartner AVL unterstützt wurde, sowie die Einrichtung und Erprobung der nötigen Hardware umfassten.

Wie im AP 4 „Simulation „Along-the-channel“-Zelle“ für die ATC-Zelle beschrieben stellt die Mesh-Entwicklung einen fundamentalen Teil der Modellierung dar, aufgrund des Einflusses auf die Ergebnissenauigkeit und Modellperformance. Im Unterschied zum Mesh der ATC-Zelle wurden die Flow-Fields der Vollformat-Zelle inklusive den Manifolds vollständig vernetzt. Durch die abgerundeten Kanäle (Folge des Fertigungsprozesses der realen Platten) kann das Mesh der Vollformat-Zelle nicht als rein strukturiertes Rechennetz und damit numerisch vorteilhaftere Variante aufgebaut werden. In der finalen Version wurde das Mesh als Kombination eines unstrukturierten Polyeder Netzes für die Flow-Fields und Bipolarplatten sowie eines strukturierten Netzes für die MEA und GDLs gebildet (siehe Abbildung 28a).



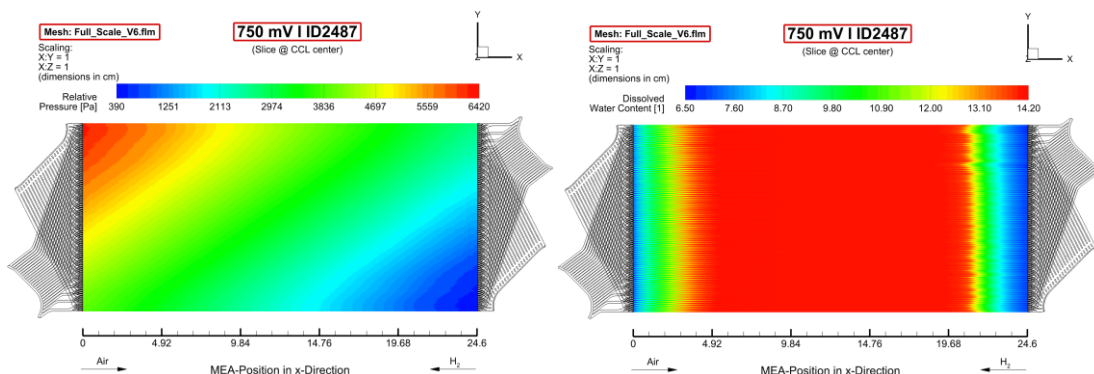
a) b) *Abbildung 28: a) Darstellung des hybriden Vollformat-Meshs (gezeigt ist die Version V2), b) Einfluss des Interface zur Kopplung von Anode und Kathode sowie der Auflösung in in-plane Richtung auf die Modellgenauigkeit*

Basierend auf den realen geometrischen Abmessungen sind nachfolgend ausgewählte Eigenschaften der finalen Version V6 des Vollformat-Meshs aufgeführt:

- MEA und GDL-Abmessungen: 246,2x115,5 mm
- Je 105 Strömungskanäle auf Anode und Kathode
- Kanalquerschnittsgeometrie gemäß Generischen Stack Design vom ZSW
- Kühlstruktur analog zum ATC-Mesh nicht vernetzt und über Randbedingungen auf Bipolarplatten ersetzt
- Through-plane Auflösung MEA und GDLs analog zum ATC-Mesh (siehe Tabelle 1) mit Ausnahme der Membran (1,5 statt 1 µm)

Das Interface zur Kopplung von Anoden- und Kathodenseite ist in der Mitte der Membran angeordnet, wodurch der Genauigkeitsverlust durch dieses gering ausfällt. Die in-plane Auflösung ist mit 165 µm durch die Stegbreite der Kathodenseite begrenzt und stellt wie in (Abbildung 28b) gezeigt bereits einen starken Kompromiss hinsichtlich Anzahl der Volumenelemente über Genauigkeit dar.

Die final durchgeführten Simulationen mit dem Vollformat-Mesh wurden aufgrund von Schwierigkeiten bei der Inbetriebnahme der realen Zelle, dem hohen zeitlichen Aufwand pro Simulation und gesetztem Zeitplan mit Betriebsbedingungen der Messreihe ID2487 bei ausgewählten Potentialen durchgeführt.



a) b) *Abbildung 29: a) Druckverlust über das Kathoden Flow-Field, b) Entwicklung des Wassergehalts mittig der CCL bei 750 mV (Betriebsbedingungen: Einlassfeuchte<sub>Ano/Cat</sub> = 30/70 %, Kühltemperatur = 80 °C, Auslassdruck = 2 bar(a))*

Analog zu den Ergebnissen mit dem Einzelsegment-Mesh der ATC-Zelle sind auch mit dem Vollformat-Mesh keine nennenswerten Gradienten senkrecht zur Strömungsrichtung über die Kanäle ermittelt worden. Die in Abbildung 29b gezeigte Entwicklung des Wassergehalts der CCL entlang der Kanäle weist die gleichen lokalen Effekte in Abhängigkeit der Betriebsbedingungen auf, die im AP 4 „Simulation „Along-the-channel“-Zelle“ für die ATC-Zelle diskutiert wurden.

Insgesamt wurden mit dem Vollformat-Mesh Simulationen für 750, 650 und 550 mV durchgeführt. In Abbildung 30 sind die erzielten Stromdichten mit denen des ATC-Mesh und den zugehörigen Messdaten der ATC-Zelle gegenübergestellt.

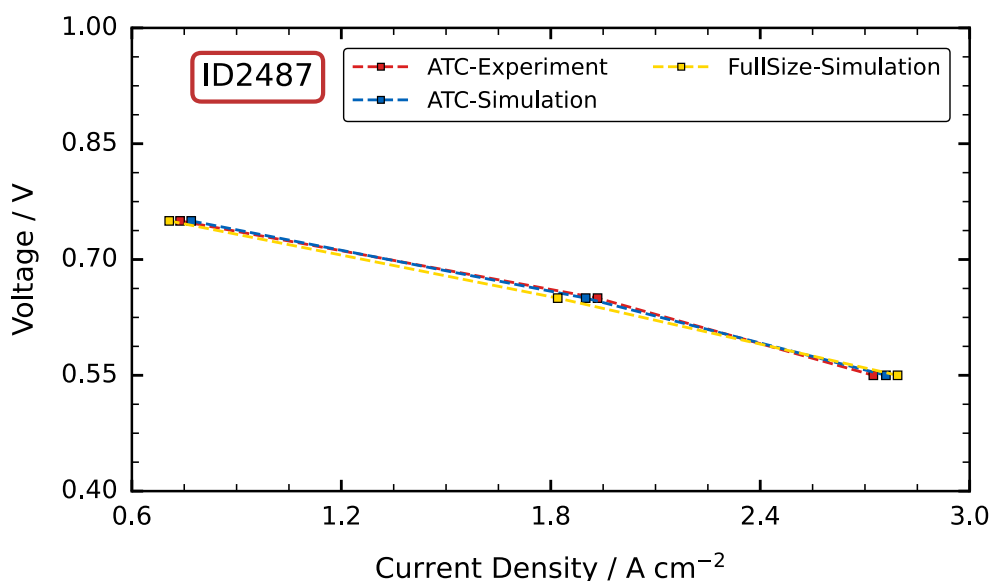


Abbildung 30: Vergleich der erzielten Stromdichten für 750, 650 und 550 mV unter Verwendung der Betriebsbedingungen der Messreihe ID2487 (Einlassfeuchte<sub>Ano/Cat</sub> = 30/70 %, Kühltemperatur = 80 °C, Auslassdruck = 2 bar(a)) mit dem ATC- und Vollformat-Mesh sowie Messdaten der ATC-Zelle

Resultierend daraus, dass zum Zeitpunkt der Durchführung der Simulationen keine Messdaten der Vollformat-Zelle zur Verfügung standen, bleibt die direkte Validierung des Modells für diese Zelle offen, dafür wurde aber erfolgreich die Erprobung von Mesh und Hardware vorgenommen.

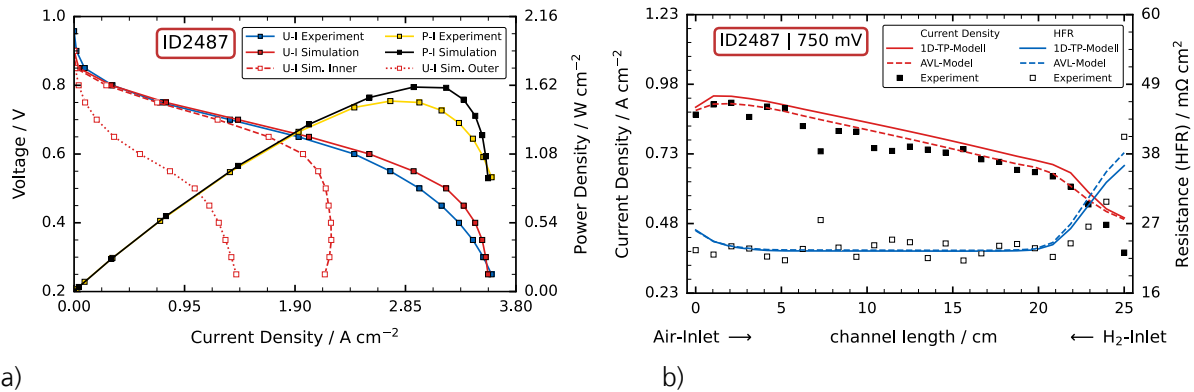
### Einbindung des 1D-through-plane-Modells in FIRE M

Wie im AP 3 "Visualisierung des 2D-ATC-Modells" erwähnt, wurde das im AP 2 vorgestellte 1D-through-plane-Modell (1D-TP-Modell) durch den Projektpartner AVL in deren CFD-Code FIRE M zur Anwendung im 3D-Maßstab implementiert. Als zusätzliche Option zur Beschreibung der Mikrostruktur wurde das 1D-TP-Modell im Vergleich zum Agglomerat-Modell von FIRE M getestet und anhand der Messdaten der Reihe ID2487 für die ATC-Zelle validiert.

Nachfolgend sind die zentralen Unterschiede des 1D-TP-Modells im Vergleich zum Agglomerat-Modell der AVL aufgelistet:

- Klassifizierung von Partikelgrößenverteilung (Pt-PSD) und Position des Platins (Pt<sub>Inner</sub>, Pt<sub>Outer</sub>)
- Klassifizierung Kohlenstoffträger in high- und low-surface area carbon
- Ionomervergiftung für außenliegende Pt-Partikel
- Pt-PSD größenabhängige katalytische Aktivität

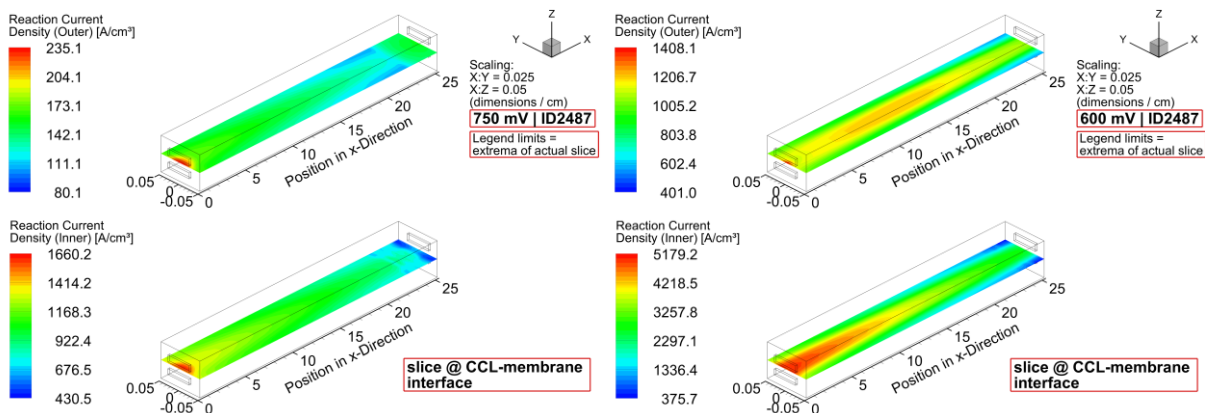
Die Validierung mit den ATC-Ergebnissen erfolgte aufbauend auf eine vorab durchgeführte Studie der AVL zur Sensitivität von Parametern des 1D-TP-Modells in FIRE M auf die Zellperformance. Die in der Studie ermittelten Parameterwerte wurden initial für die Validierung der ATC verwendet. Zudem wurden im Rahmen der Validierung zusätzliche, seit der Implementierung durch die AVL, vorgenommene Änderungen am 1D-TP-Modell in die User-Functions eingearbeitet und getestet.



a) *Abbildung 31: a) Experimentelle und mit dem 1D-TP-Modell simulierte Kennlinien, b) Vergleich lokaler Ergebnisse des 1D-TP- und Agglomerat-Modells (AVL-Modell) (Einlassfeuchte<sub>Ano/Cat</sub> = 30/70 %, Kühltemperatur = 80 °C, Auslassdruck = 2 bar(a))*

Hinsichtlich des Vergleichs zum Agglomerat-Modell sind in Abbildung 31b die lokalen Ergebnisse bei 750 mV dargestellt. Diese zeigen, dass auch mit dem 1D-TP-Modell die lokalen Effekte nahe den Kanaleinlässen gut nachgebildet werden können und ein nahezu gleicher Verlauf für Strom und HFR erzielt wird. Die Unterschiede werden bei Betrachtung der Kennlinien deutlich, der Gesamtstrom kann aufgrund der Definition der Position des Platins in die Anteile des außen und innen produzierten Stroms aufgeschlüsselt werden (siehe Abbildung 31a).

Bei hohem Potential ist so der zusätzlich berücksichtigte Einfluss durch die Ionomervergiftung auf die äußeren Pt-Partikel sichtbar. Diese führt in Kombination mit der Oxid-Bildung dazu, dass oberhalb von 750 mV die Stromproduktion fast ausschließlich nur noch durch die innenliegenden Pt-Partikel erfolgt, während im Übergang zum Ohm'schen Bereich der äußere Anteil exponentiell ansteigt (siehe auch Abbildung 32).



*Abbildung 32: Vergleich der Stromproduktion innen- und außenliegender Partikel von 750 zu 600 mV (Betriebsbedingungen: Einlassfeuchte<sub>Ano/Cat</sub> = 30/70 %, Kühltemperatur = 80 °C, Auslassdruck = 2 bar(a))*

Im Vergleich zum Agglomerat-Modell wird durch diese detaillierte Beschreibung der Pt-Bedeckung die Modellierung des Spannung-Strom-Verhaltens speziell im Aktivierungsbereich stärker beeinflusst. Die potentialabhängigen Anteile freier unbedeckter Pt-Partikel werden wie in AP 2 beschrieben über die Gleichungen 2 & 3 und für die Oxid-Bildung der innenliegenden Partikel über Gleichung 16 ermittelt und sind in Abbildung 3 grafisch veranschaulicht.

Zum Einfluss der Partikelgrößenverteilung auf das Zellverhalten wurde zudem eine Variation des mittleren Partikelradius untersucht. Ausgehend von einem mittleren Radius von 2 nm (minimaler/maximaler Partikelradius = 1/9 nm bei 16 Klassen) wurde dieser auf 3 nm erhöht, wodurch die Gewichtung der Particle Number Density in Abbildung 33 (Ermittlung über Normal-Distribution Funktion von FIRE M) zu größeren Partikelradien verschoben wird.

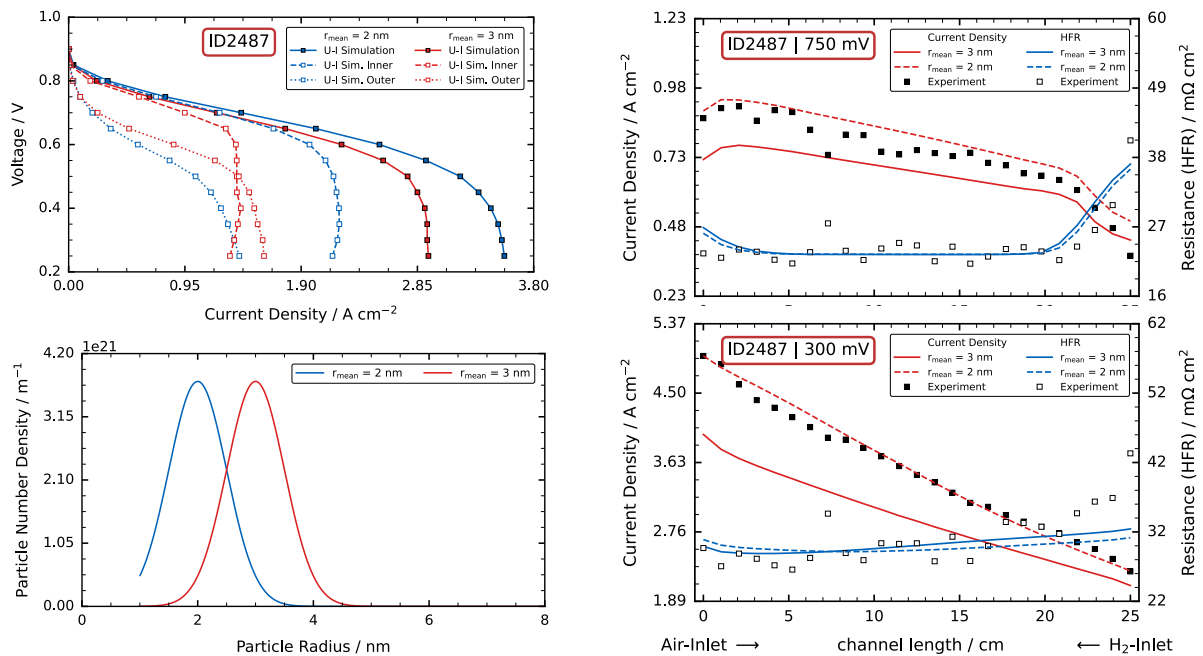


Abbildung 33: Einfluss der PSD auf die Zelleistung anhand zwei unterschiedlicher mittlerer Partikelradien (im Uhrzeigersinn Vergleich der Kennlinien, lokale Ergebnisse für Strom und HFR bei 750 und 300 mV sowie die Particle Number Density)

Wie aus dem Vergleich der Kennlinien und lokalen Ergebnissen bei 750 und 300 mV abgeleitet werden kann, zeigt eine Veränderung der PSD eine deutliche Reaktion auf das Zellverhalten. Im Falle des größeren mittleren Partikelradius wird die Zelleistung speziell im Massentransportbereich aufgrund der geringen verfügbaren Pt-Oberfläche negativ beeinflusst und führt gleichzeitig dazu, dass der Anteil des außenproduzierten Stroms ab 500 mV größer als für die innenliegenden Partikel ausfällt.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die Einbindung des 1D-TP-Modells in FIRE M für 3D-CFD Simulationen durch die AVL erfolgreich durchgeführt und über User-Functions bereitgestellt wurde. Mittels Messdaten der Reihe ID2487 wurden ein Vergleich zum Agglomerat-Modell von FIRE M vorgenommen sowie eine Modellvalidierung für die ATC-Zelle. Zudem wurden, seit der Implementierung durch die AVL, vorgenommene Änderungen am 1D-TP-Modell getestet und, vor dem Hintergrund einer geplanten offiziellen Einbindung in den kommerziellen CFD-Code FIRE M, an die AVL weitergegeben.

#### 1.4 AP 5: Charakterisierung „Differentielle Zelle“

In diesem Arbeitspaket wurden Materialparameter aktueller Brennstoffzellenkomponenten mittels in-situ Charakterisierung ermittelt. Hierfür kam die HighAmp-Testzelle des Fraunhofer ISE (lizenziert von der balticFuelCells GmbH) zum Einsatz, die einen Betrieb mit geringen Inhomogenitäten ermöglicht, sodass in-plane Effekte als vernachlässigbar betrachtet werden können. Ein besonderer Fokus lag auf den vom Fraunhofer ISE selbst produzierten CCMs. Zudem wurde eine umfangreiche Materialdatenbank erstellt.

Zu Beginn des Projekts wurden zwei Einzelteststände für die Charakterisierung der Zellkomponenten entwickelt und aufgebaut. Dies umfasste die Mechanik, Fluidik, Elektrik sowie die Automatisierung mittels LabVIEW. Insbesondere die Sicherheitstechnik war von zentraler Bedeutung, da toxische Gase wie Kohlenstoffmonoxid (siehe neuartige Charakterisierungsmethode **CO-Displacement-Messung**) und explosive Gase (Knallgasmischung bei SUSD-Experimenten, siehe Abschlussbericht des Projekts FC-RAT) verwendet werden sollten.

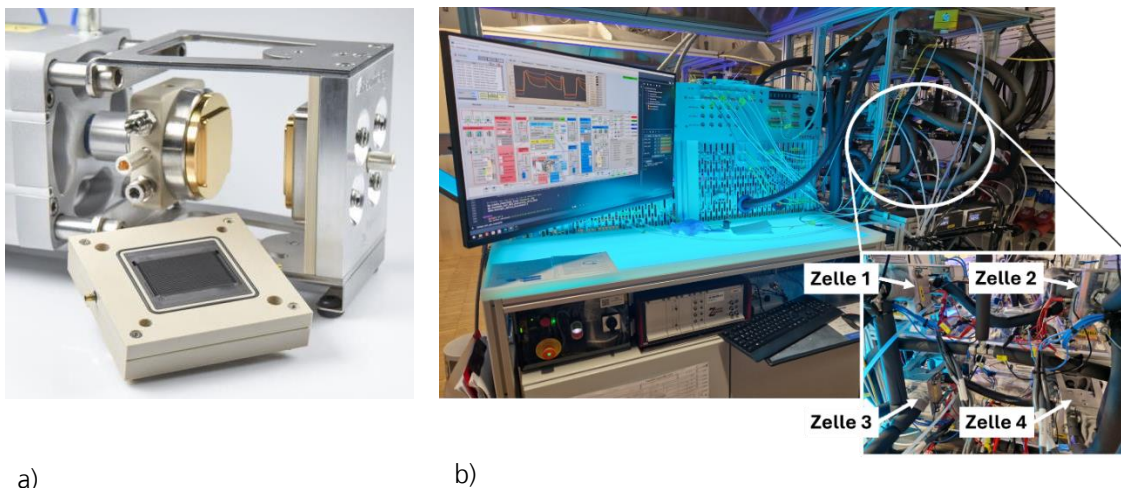


Abbildung 34: a) HighAmp-Testzelle von balticFuelCells GmbH, b) ExpertISE-Teststand mit 4-fach-Aufbau von HighAmp-Testzellen, welcher einen hohen Durchsatz von Charakterisierungsmessungen erlaubt.

Für einen hohen Durchsatz bei den Charakterisierungsmessungen wurden sechs HighAmp-Testzellen (Abbildung 34a) entwickelt und in Betrieb genommen. Darüber hinaus wurde einer der beiden aufgebauten Teststände mit einem sogenannten 4-fach Aufbau (Abbildung 34b) eingerichtet, der den simultanen Betrieb von vier Einzelzellen bzw. deren Alterung ermöglicht.

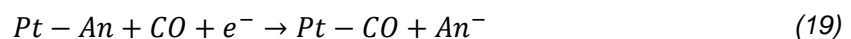
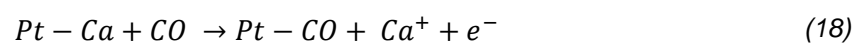
Des Weiteren umfasste diese Arbeitspaket die Fertigung von CCMs/MEAs. Hierbei wurden alle Prozesse von der Katalysator-Tintenherstellung über das Drucken der Elektrode auf Decal-Folie bis hin zum Trocknungsprozess und schließlich dem Elektrodentransfer auf die Membran durchlaufen und sukzessive optimiert.



Abbildung 35: Prozessschritte von der Katalysator-Tintenherstellung bis zur fertigen katalysatorbeschichteten Membran (CCM).

Die unter Verwendung unterschiedlicher Materialien, Tintenzusammensetzungen und Prozessbedingungen hergestellten CCMs wurden in-situ mittels Polarisationskurven, CV, EIS sowie Aktivitäts- und Grenzstromdichtemessungen analysiert.

Eine neue Messmethode, die **CO-Displacement-Messung**, wurde in unserer Abteilung etabliert, die erstmals von Garrick et al. [13] in einer Veröffentlichung diskutiert wurde. Ziel dieser Methode ist die Quantifizierung von Adsorbaten auf dem Pt-Katalysator, deren Desorptionsstrom durch die Verdrängung mit Kohlenstoffmonoxid gemessen werden kann. Je nach adsorbierter Spezies kann ein positiver (es bildet sich ein Kation (18)) oder negativer Strom (es bildet sich ein Anion (19)) gemessen werden.



Dabei ist es essenziell, Faraday'sche Ströme, die durch Undichtigkeiten der Zelle, Ausgasen von gelöstem Sauerstoff aus dem Befeuchterwasser und das Zurückströmen entstehen, möglichst gering zu halten, um den Desorptionsstrom mit ausreichender Genauigkeit zu messen. Es ist zu beachten, dass diese Messmethode auf Potentiale kleiner als das CO-Oxidationsgleichgewichtspotential (<0.6 V) beschränkt ist. Abbildung 36 zeigt die typischen Stromantworten einer CO-Displacement-Messung bei unterschiedlicher Zellspannung, wenn das Kathodengas von Stickstoff auf Kohlenstoffmonoxid umgeschaltet wird. Bei niedriger Zellspannung ( $\leq 200\text{mV}$ ) zeigt sich ein positiver Stromausschlag, d.h. das CO-Molekül verdrängt ein Kation, in diesem Fall ein adsorbiertes Wasserstoffion ( $\text{H}^+$ ). Bei höheren Zellspannungen zeigt sich eine negative Stromantwort, welche der Verdrängung von  $\text{SO}_3^-$  zugeschrieben wird. Die Integration der Peakfläche ergibt die freigesetzte Ladung  $q_{dis}$  und somit ein Maß für den Bedeckungsgrad des Platins (20), wobei  $q_{strip}$  die gemessene Ladung der darauffolgenden Co-Stripping-Messung ist. Für uns von Interesse die Bedeckung durch  $\text{SO}_3^-$  (Ionomervergiftung), da diese die Leistung einer Katalysatorschicht stark beeinträchtigen kann.

$$\theta_{dis} = \frac{2 * q_{dis}}{q_{strip}} \quad (20)$$

Potential / mV	$\theta_{dis} / -$
100	0.48
200	0.12
300	-0.18
400	-0.19
500	-0.14

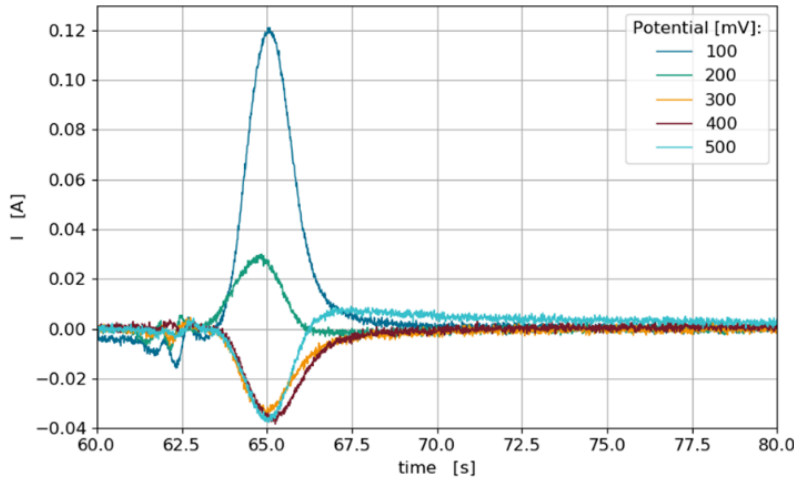


Abbildung 36: Typische zeitliche Entwicklung der Stromantwort nach dem Umschalten von Stickstoff auf Kohlenstoffmonoxid, während die Zellspannung auf festem Wert gehalten wird. Die Tabelle zeigt den daraus berechneten Bedeckungsgrad.

Insgesamt wurden mehrere 100 CCMs am Fraunhofer ISE produziert und zu großen Teilen in-situ charakterisiert, wobei Eigenschaften wie die Membranleitfähigkeit, die protonische Leitfähigkeit der Katalysatorschicht, die feuchteabhängige elektrochemisch aktive Oberfläche, der druckabhängige Diffusionswiderstand und der lokale, druckunabhängige Massentransportwiderstand am Pt extrahiert wurden. Viele dieser CCMs wurden im Anschluss nach einem definierten Degradationsprotokoll gealtert.

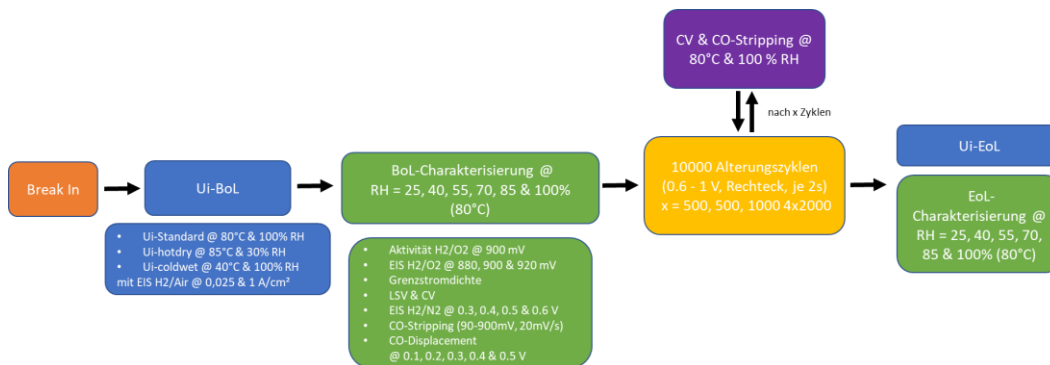
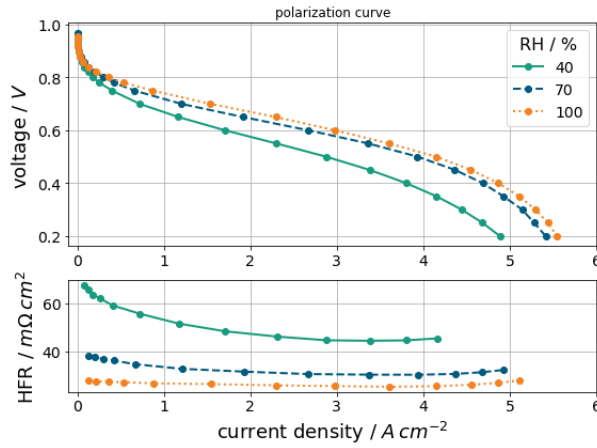


Abbildung 37: Ablauf eines vollständigen CCM-Charakterisierungsprotokolls inklusiver Alterung.

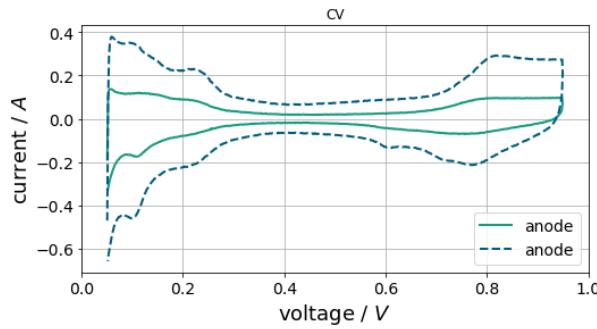
Abbildung 37 zeigt einen vollständigen Ablauf einer CCM-Charakterisierung, beginnend mit dem „Break-In“-Protokoll, einer „Begin-of-life“-Charakterisierung, evtl. einem Alterungsprotokoll mit integrierten Zwischencharakterisierungsschritten wie die ECSA-Analyse und abschließend einer „End-of-Life“-Charakterisierung.

Abbildung 38 zeigt exemplarisch einen kompletten Satz von CCM-Eigenschaften eines Charakterisierungsprotokolls.



Leistungscharakteristik bei unterschiedlichen Feuchtebedingungen

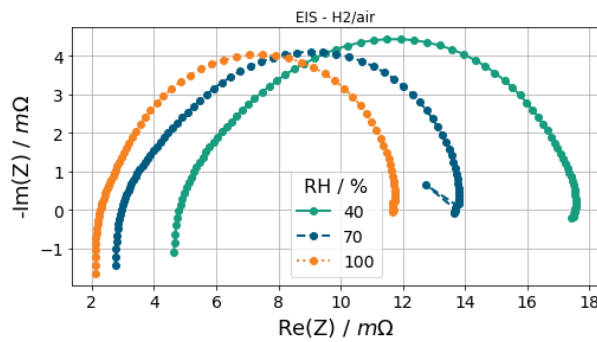
- Spannung bei Stromdichte
- Stromabh. Hochfrequenzwiderstand



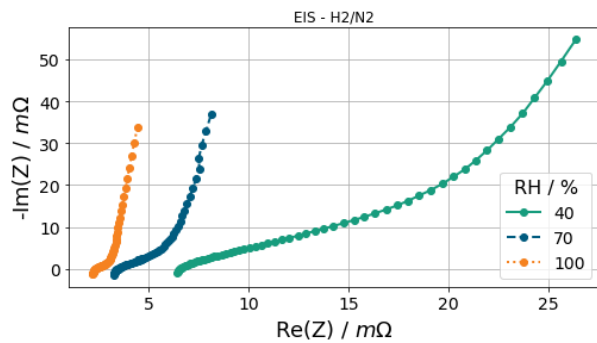
Elektroaktive Oberfläche

- Anode:  $58\ \frac{cm^2_{Pt}}{cm^2_{geo}}$
- Kathode:  $145\ \frac{cm^2_{Pt}}{cm^2_{geo}}$

H<sub>2</sub>-Crossoverstrom:  $3,7\ mA\ cm^{-2}$



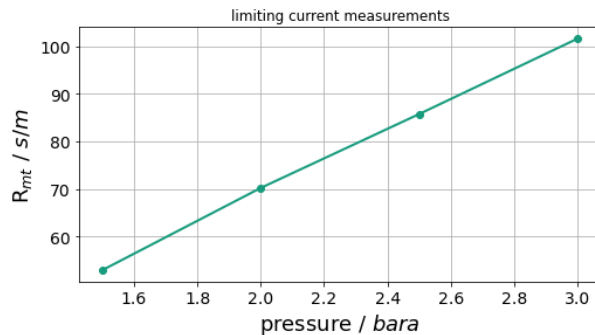
- Membranleitfähigkeit
- Protonischer Widerstand in CL
- Durchtrittswiderstand
- Doppelschichtkapazität
- Diffusionswiderstand



@ RH=70%

Protonischer Widerstand:  $125\ m\Omega\ cm^2$

Doppelschichtkapazität CL:  $37,2\ mF\ cm^{-2}$



Druckunabhängiger Diffusionswiderstand:  
 $4,92 \text{ s m}^{-1}$

Druckabhängiger Diffusionswiderstand:  
 $32,3 \text{ s m}^{-1} \text{ bar}^{-1}$

Abbildung 38: Charakterisierungsmethoden, welche standardmäßig jede CCM unterzogen wurde: a) Polarisationskennlinie, Zyklovoltammetrie, elektrochemische Impedanzspektroskopie unter H<sub>2</sub>/Luft und H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> und Grenzstromdichtemessung. In ausgewählten Fällen wurde zusätzlich die CO-Displacement-Messung gemacht.

#### 1.4 AP 6: Charakterisierung „ATC Zelle“

##### Mehrkanal-Testständen

Zur orts aufgelösten Charakterisierung von segmentierten Brennstoffzellen wurden in Zusammenarbeit mit der Firma Material Mates zwei Mehrkanal-Potentiostaten-Anlagen (25- und 60-Kanalsystem) aufgebaut (siehe Abbildung 39 rechts). Die Anlagen wurden zur elektrochemischen Charakterisierung einer „Along-the-channel“ (25-Kanalsystem) sowie einer segmentierten Vollformatzelle verwendet. Mit jedem Potentiostat lassen sich Ströme bis zu 20A in drei unterschiedlichen Bereichen (200mA, 2A, 20A) messen. Zudem verfügt jeder Potentiostat über einen eigenen Frequency Response Analyser (FRA), wodurch mit jedem Kanal lokal Impedanzspektroskopie durchgeführt werden kann. Durch die Operation die Anlage in allen vier Strom-/Spannungs-Quadranten zu betreiben, wird auch die lokale Cyclovoltammetrie ermöglicht. Die software-seitige Ansteuerung der Anlage wurde selbst in LabView und Python programmiert und ist mit der fluidischen Gasversorgung der Testzelle gekoppelt, so dass ein automatisierter Betrieb des kompletten Teststands gewährleistet werden kann.

##### Entwicklung ATC-Testzellen

Zur Untersuchung der Effekte entlang des Strömungskanals wurde eine segmentierte „Along-the-channel“ (ATC)-Testzelle entwickelt, die über den Projektzeitraum immer weiter verbessert wurde. Die Zelle besteht auf Anoden- und Kathodenseite aus graphitischen Gas- und Kühlflussfeldern mit insgesamt 25 elektrisch getrennten Segmenten entlang eines 25 cm langen Strömungskanals (jeweils 2 cm<sup>2</sup>, gesamt 50 cm<sup>2</sup>). Der Spannungsabgriff erfolgt lateral durch Bohrungen im Gas-Flussfeld, der erzeugte Strom wird rückseitig über eine Leiterplatte abgeführt. Die Verpressung der Zelle wird durch einen mit Luft befüllbaren Stempel realisiert. Im Rahmen des Projekts wurden zwei unterschiedliche Flussfeld-Geometrien untersucht. Zum einen eine rechteckige Geometrie mit 20 Kanälen mit einer Breite von 0,55 mm, einer Tiefe von 0,3 mm (Anode) bzw. 0,5 mm (Kathode) und zum anderen die Geometrie des Generischen Stacks.



Abbildung 39: Segmentierte „Along-The-Channel“-Testzelle (oben links), segmentiertes Gas-Flussfeld mit Steckern zum Spannungsabgriff (unten links) und Mehrkanal-Potentiostaten-Anlage (rechts)

### Charakterisierung ATC-Zelle

In diesem Arbeitspaket wurde neben einer ausführlichen Parameterstudie (RH, T, p) im stationären Zustand auch die orts aufgelöste Dynamik auf Feuchtevariationen untersucht und zur Validierung des CFD-Modells verwendet. Außerdem wurden Impedanzspektren zur Validierung des in Kapitel 1.2 beschriebenen Impedanzmodells aufgenommen und der Einfluss der Kanalimpedanz durch die individuelle Anregung einzelner Segmente untersucht. Es wurden mittels Siebdrucktechnologie CCMs hergestellt und in-situ mit einer kommerziellen CCM verglichen. Für den Skalenvergleich vom Stack zur Nullgradientenzelle wurde im letzten Projektjahr das generische Flussfeld-Design im ATC-Format gefertigt und mehrere Polarisationskennlinien mit der ausgewählten Vergleichs-MEA aufgenommen.

In Abbildung 40 ist exemplarisch für die durchgeführte Parameterstudie im stationären Zustand die Stromdichte- und HFR-Verteilung für zwei unterschiedliche Lastpunkte bei unterschiedlichen Eingangsfeuchten dargestellt. Während bei hohen Zellströmen (@ 300 mV) die Stromdichteverteilung überwiegend durch das entstehende Produktwasser definiert wird und nahezu unabhängig von der Gaseinlassfeuchte ist, zeigt sich bei kleineren Zellströmen (@ 750 mV) eine geringere Stromproduktion / höherer HFR am Anoden- und Kathodeneinlassbereich mit abnehmender Gaseinlassfeuchte.

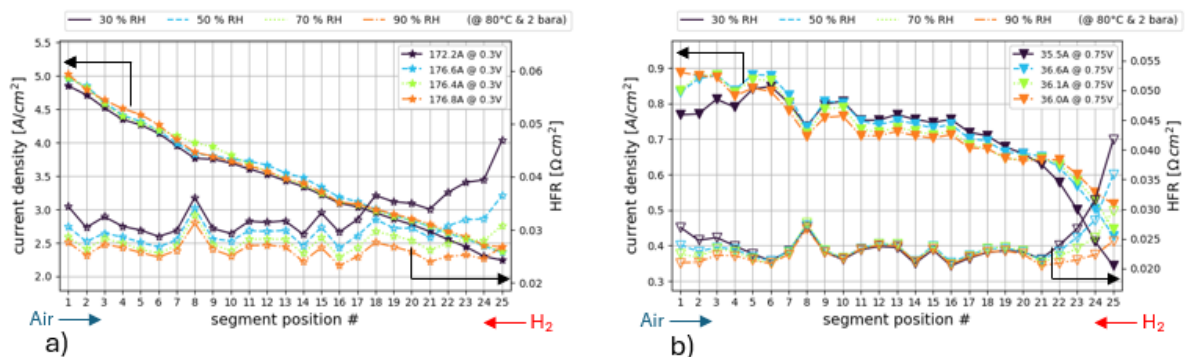
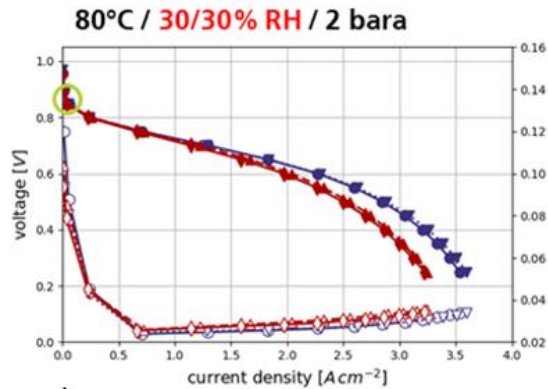
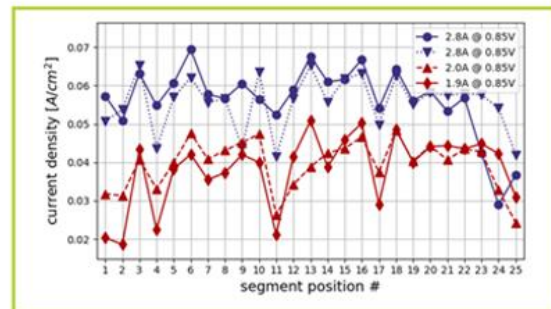


Abbildung 40: Stromdichte- und HFR-Verteilung bei 300 mV (a) und 750 mV (b) für Gaseinlassfeuchten von 30 % bis 90 %

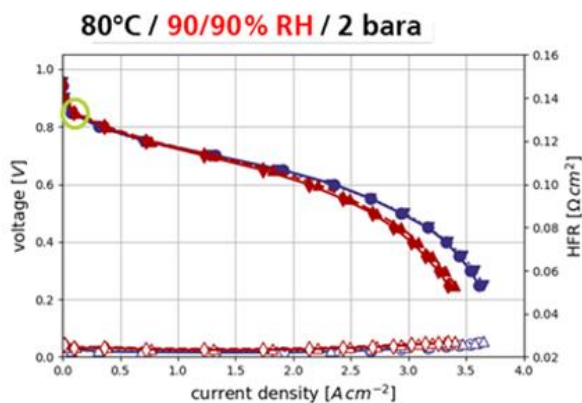
Die Untersuchungen zur Zelldynamik bei Änderung der Feuchte zeigten, dass eine beidseitige Austrocknung der Zelle sehr langwierig sein kann und teilweise nach mehreren Stunden noch nicht abgeschlossen ist, wohingegen eine Befeuchtung innerhalb von wenigen Sekunden erfolgt. Im Rahmen dieses Arbeitspakets wurden auch am ISE mittels Siebdrucktechnologie hergestellte CCMs mit einer kommerziellen CCM verglichen (identische Beladung, Membran und GDL). Die nachfolgende Abbildung zeigt auf der linken Seite die bei RH=30% (oben) und RH=90% (unten) aufgenommenen



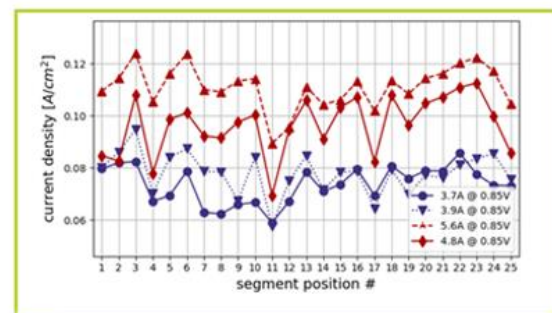
a)



b)



c)



d)

Abbildung 41: Polarisationskurven bei 30% RH (a) und 90% RH (c) sowie zugehörige Stromdichteverteilung bei 850 mV (c+d) für eine kommerzielle Gore-CCM (blau) und eine inhouse mittels Siebdrucktechnologie hergestellte CCM (rot)

Polarisationskennlinien der inhouse (rot) produzierten CCMs im Vergleich zu einer kommerziellen CCM von Gore (blau).

Sowohl bei trockenen als auch bei feuchten Bedingungen zeigt die Gore-CCM im Massentransport und ohm'schen Bereich eine bessere Performance als die selbst hergestellten CCMs. Bei höheren Zellspannungen nahe dem Aktivierungsbereich zeigt sich ein anderes Bild: Während bei geringem RH die Gore CCM eine höhere Leistung erzielt, so ist es bei hohem RH genau umgekehrt (siehe Abbildung 41c+d), was vermuten lässt, dass sich bei der selbthergestellten CCM mehr Platin in den Poren befindet, das erst durch Wasser angebonden werden muss. Auch die am Teststand neu-eingeführte Massenaktivitätsmessung nach Jomori et al. [5] bestätigt das unterschiedliche Verhalten der beiden CCM-Varianten im Aktivierungsbereich (Abbildung 42).

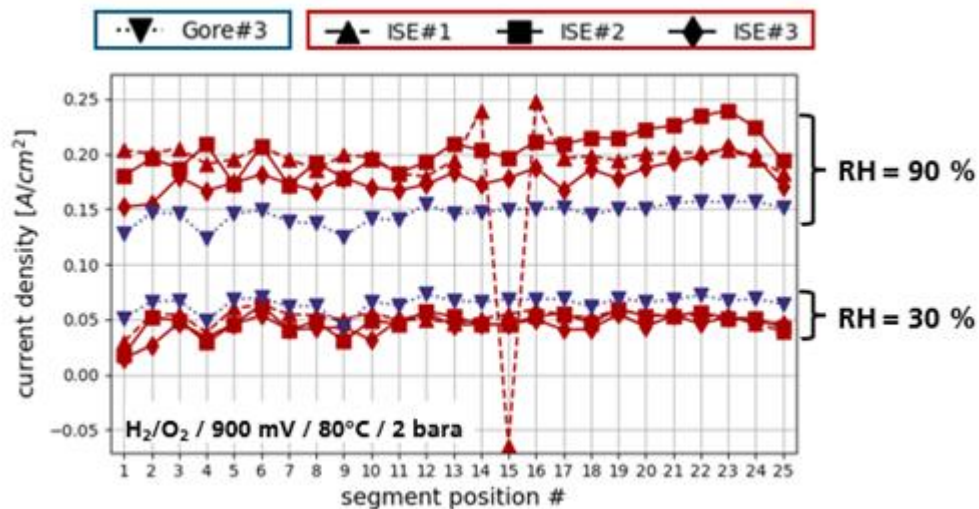


Abbildung 42: Massenaktivitätsstrom unter H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> nach 200s bei 900 mV (durchgeführt nach Jomori et al. [5]) bei RH=90% und RH=30% für beide CCM-Varianten (Gore: blau, ISE: rot)

Um den Einfluss der Kanalimpedanz auf ein gemessenes Impedanzspektrum zu untersuchen konnte das in AP 6.1 beschriebene Mehrkanal-Potentiostaten-System genutzt werden, da dieses die einzigartige Möglichkeit besitzt, einzelne Segmente mit einem Wechselspannungssignal für die Impedanzmessungen anzuregen oder nicht anzuregen. Exemplarisch sollen die durchgeführten Messungen an der nachfolgenden Abbildung erläutert werden, die für die Segmente #12, #16 und #24 eine Schar von Impedanzspektren zeigt. Es ist zum einen zu sehen, dass die Größe des Gesamtspektrums bei Anregung aller 25 Segmente (Vollpunkt und Volllinie) aufgrund der geringer werdenden O<sub>2</sub>-Konzentration vom Lufteinlass zum -auslass größer wird. Zum anderen ist zu erkennen, dass mit zunehmender Anzahl an nicht angeregten vorgelagerten Segmenten der niederfrequente Massentransportbogen immer kleiner wird, da der Einfluss der Gaskanaloszillation bei Nicht-Anregung einzelner Segmente abnimmt (formelle Zusammenhänge siehe AP 3: 2D-Along-the-channel Modell).

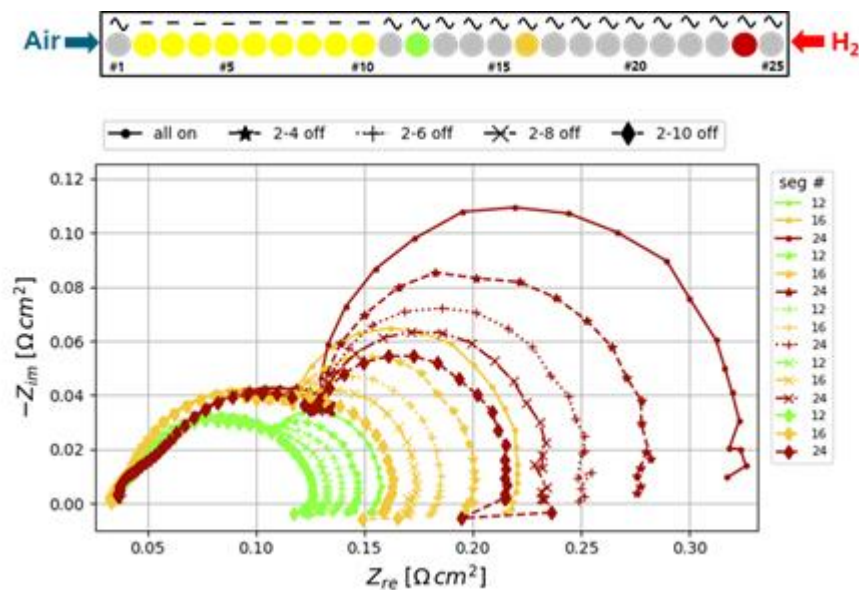


Abbildung 43: Impedanzspektren der Segmente #12, #16 und #24 bei Anregung aller Segmente sowie bei Nicht-Anregung vorausgeschalteter Segmente

## 1.4 AP 7: Charakterisierung „Vollformatzelle“

### Entwicklung Vollformatzelle

In diesem Arbeitspaket wurde eine segmentierte Vollformatzelle konstruiert und in Betrieb genommen. Als Plattform wurde das Generische Stack-Design des ZSW (open-source: [22]) verwendet, um bestmöglich zu den in AP 7.1 vorgestellten Messungen im Stack vergleichbar zu sein. Die Verwendung dieser Zellplattform hat den Vorteil, dass mehrere Komponenten wie beispielsweise der Anschluss-Block, die Verpressungsplatten und -bänder sowie eine metallische Flowfield-Endplatte auf der Kathodenseite vom Generischen Stack übernommen werden konnten. Auf der Anodenseite wurden segmentierte graphitische Platten als Gas- und Kühlflussfeld konstruiert und gefertigt. Das Flussfeld besteht aus 5 x 11 Segmenten und die aktive Fläche beträgt 284 cm<sup>2</sup>. Der Strom- und Spannungsabgriff erfolgt anoden- und kathodenseitig über Leiterplatten und die Zellverpressung pneumatisch mit einem Air Bladder. Zur elektrochemischen Charakterisierung der Zelle wurde die 60-Kanal-Potentiostaten-Anlage verwendet.

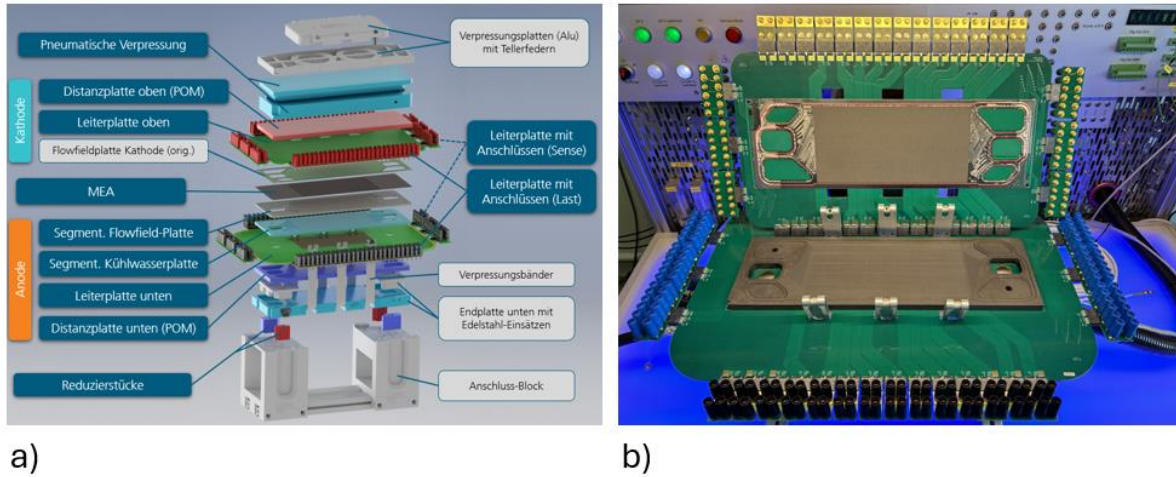


Abbildung 44: a) Explosionsdarstellung des CAD-Modells mit Original-Komponenten des Generischen Stacks (grau) und am ISE konstruierten Bauteilen (blau). b) Geöffnete Vollformatzelle im Teststand mit segmentierter graphitischer Kühlwasser- und Gasplatte auf der Anode (horizontal), einer metallischen Kathoden-Gasplatte (vertikal) sowie PCBs zum Strom- und Spannungsabgriff

### Charakterisierung Vollformatzelle

In der segmentierten Vollformatzelle wurden nach erfolgter Inbetriebnahme Messungen für einen Skalenvergleich vom Stack bis zur differentiellen Zelle durchgeführt, auf den in nächsten Abschnitt: *Charakterisierung Stack und Skalenvergleich* noch genauer eingegangen wird. Dafür wurden

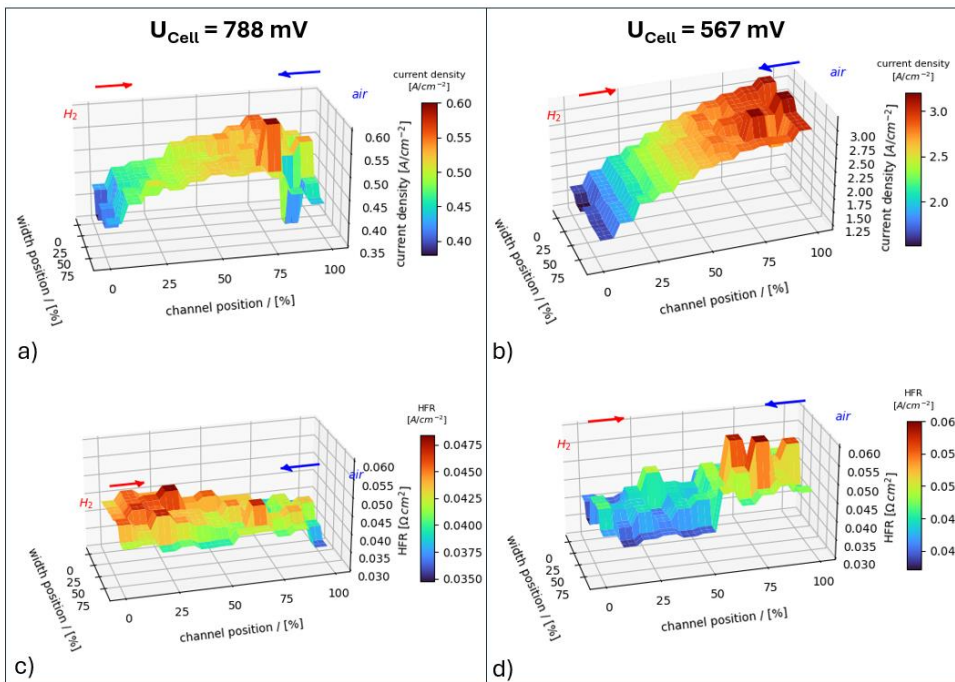


Abbildung 45: 3D-Stromdichte- (a+b) und 3D-HFR-Verteilung (c+d) der Vollformatzelle für eine Zellspannung von 788 mV ( $0.5 A/cm^2$ ) und 567 mV ( $2.5 A/cm^2$ )

Polarisationskennlinien bei 65°C sowie 75°C bei identischen Bedingungen wie im Stack aufgenommen, wobei letztere für den Skalenvergleich herangezogen wurde. Für den Vergleich wurde ein Anpressdruck von 8.5 bar im Air Bladder verwendet, da dieser der umgerechneten Verpressungskraft im Stack von 35 kN entspricht und die Zelle hier ihre maximale Performance (=minimalen HFR) bei einer durchgeführten Anpressdruck-Studie zeigte. In Abbildung 45 sind die Stromdichte- (a & b) und HFR-Verteilungen (c & d) für zwei Lastpunkte dargestellt.

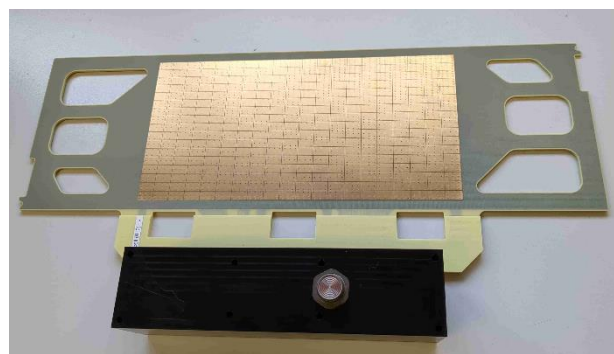
### Charakterisierung Stack und Skalenvergleich

In diesem Arbeitspaket wurde ein 12-Zeller des Generischen Stacks mit eingebauter S++<sup>®</sup>-Platine (siehe Abbildung 46a) zur Messung der orts aufgelösten Stromdichteverteilung charakterisiert. Diese Messungen dienen als Grundlage für einen Skalenvergleich zwischen der Vollformat- und der ATC-Zelle bis zur differentiellen Zelle, mit dem Ziel, zeigen zu können, dass differentielle Zellmessungen bei geeigneten Betriebsbedingungen die lokalen Stromdichten in einem BZ-Stack abbilden können. Ein positives Ergebnis bestätigt somit unseren Ansatz der Materialcharakterisierung mittels differentieller Zelle zur Vorhersage der Eignung der Materialien in einem Stack, was im Vergleich zu einer direkten Vermessung im Stack eine kostengünstigere und schnellere Alternative darstellt.

Die zur Messwertaufnahme eingesetzte und zwischen vorletzter und letzter Zelle des Stacks eingebaute Strommessplatine von S++<sup>®</sup> (siehe Abbildung 46b) besitzt 20x17 Zellen zur Strommessung sowie 10x9 für die Temperaturverteilung entlang der Gaskanäle und quer zur Strömungsrichtung. Die absolute Messfläche der S++<sup>®</sup>-Platine überragt dabei die MEA-Fläche jeweils an den Rändern um einen gewissen Anteil der jeweils äußersten Messzellen für Strom und Temperatur.



a)



b)

Abbildung 46: Im Labor aufgebauter Generischer Stack als 12-Zeller a) und Strommessplatine von S++ (b)

Für die Messungen mit den unterschiedlichen Zellplattformen wurde die gleiche MEA (Greenerity CCM & SGL22BB) sowie das Flow-Field Design des Generischen Stacks [22] verwendet. Im Falle der differentiellen Zelle wurde ein Flow-Field mit ähnlichem Kanal/Steg- und Kanalquerschnitt-Design, zu dem des Generischen Stack Designs verwendet.

Die untersuchten Betriebsbedingungen für den Skalenvergleich wurden durch die Stack-Messungen vorgegeben und sind nachfolgend aufgelistet:

- Stromdichte im Bereich von  $0,02 - 2,5 \text{ A/cm}^2$  (Stack-Strom von  $5,6 - 710 \text{ A}$ )
- Taupunkttemperatur Anode/Kathode =  $56/63 \text{ °C}$
- Einlassdruck Anode/Kathode =  $2,7/2,4 \text{ bar(a)}$
- Stöchiometrie Anode/Kathode =  $2/2,2$
- Zellkühltemperatur =  $75 \text{ °C}$

In Abbildung 47 sind die Kennlinien von vier Messreihen mit den vorab genannten Betriebsbedingungen dargestellt. Mit Ausnahme der PolCurve01 zeigen die Ergebnisse eine gute Reproduzierbarkeit des Strom-Spannungsverhaltens des Stacks, wobei die schlechtere Leistung der PolCurve01 darauf zurückgeführt wird, dass der BreakIn des Stacks noch nicht vollständig abgeschlossen war.

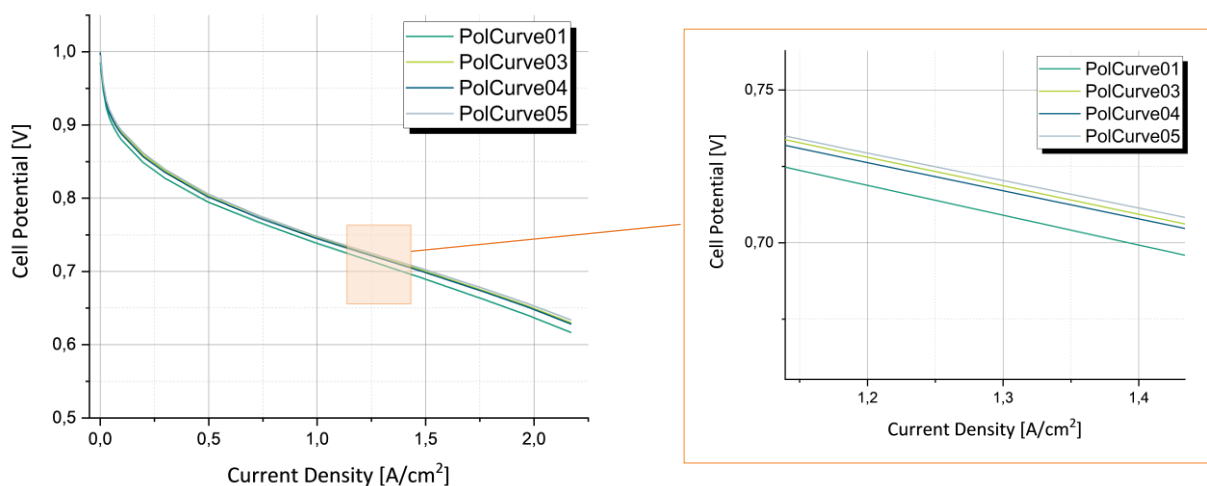


Abbildung 47: Vergleich der Stack-Kennlinien für vier Messreihen (Taupunkttemperatur<sub>Ano/Cat</sub> =  $56/63 \text{ °C}$ , Einlassdruck<sub>Ano/Cat</sub> =  $2,7/2,4 \text{ bar(a)}$ , Stöchiometrie<sub>Ano/Cat</sub> =  $2/2,2$ , Kühltemperatur =  $75 \text{ °C}$ )

Bei den durchgeführten Messreihen kam es bei niedrigen Durchflüssen wiederholt anodenseitig regelungsbedingt zu Feuchteproblemen bzw. Flüssigwasser, wodurch die angestrebte Taupunkttemperatur von  $56 \text{ °C}$  nicht konstant erzielt wurde. Zudem wurden aufgrund von Messartefakten die äußeren beiden Strommesspunktlinien quer zur Strömungsrichtung anteilmäßig auf die restlichen verrechnet, wodurch nachfolgend die Strom-Matrix auf  $20 \times 15$  reduziert ist (siehe Abbildung 48).

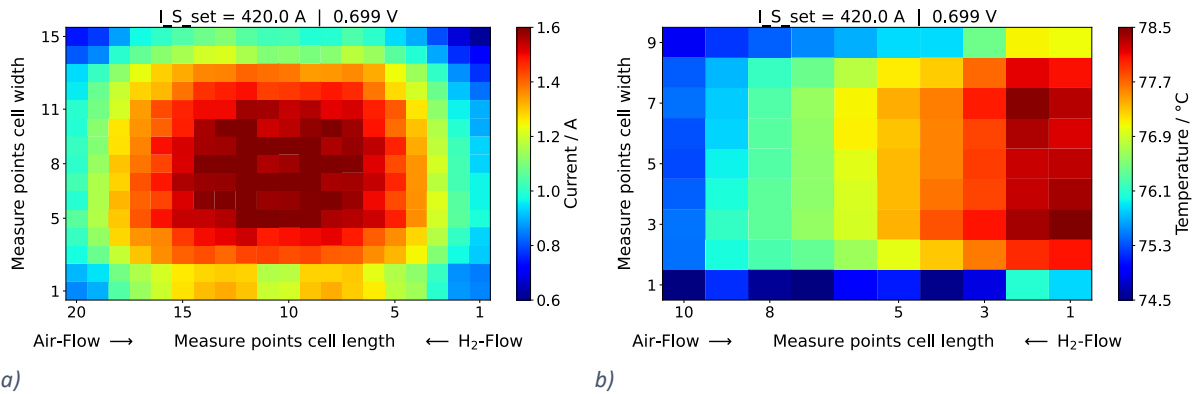


Abbildung 48: a) Strom- und b) Temperaturmessdaten aufgenommen mit der S++®-Platine bei einem Gesamtstrom von 420A

Bei Betrachtung der orts aufgelösten Stromdichteverteilung in Abbildung 48 ist zu sehen, dass die Messdaten sowohl einen Gradienten in Strömungsrichtung als auch senkrecht zu dieser aufweisen, während die Temperatur gemäß Erwartung in Strömungsrichtung des Kühlwassers ansteigt und nur für die äußersten Messpunktzeilen quer zur Strömung einen Gradienten zeigen, da diese Temperaturmesszellen teilweise die Temperatur der Bipolarplatte außerhalb der aktiven Fläche messen.

Für den Skalenvergleich wurden die Messdaten sämtlicher Plattformen über die jeweilige Zellbreite gemittelt und über die Kanallänge dargestellt, womit ein direkter Vergleich untereinander sowie mit Simulationsergebnissen möglich ist (Abbildung 49).

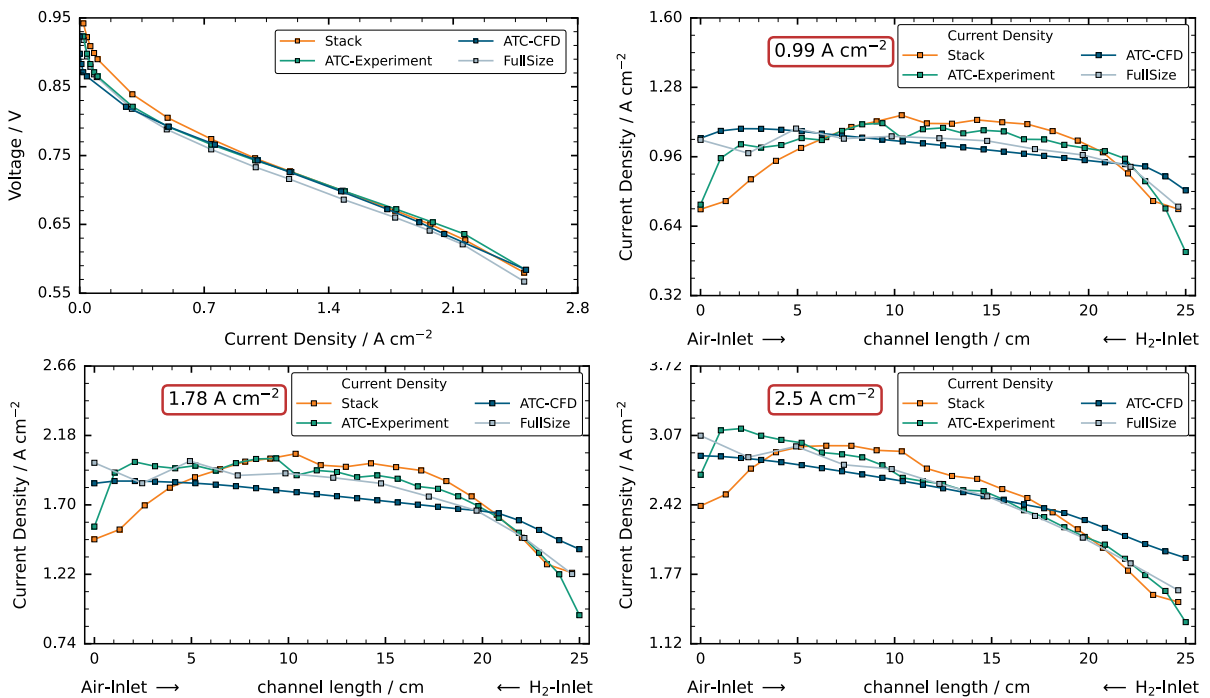


Abbildung 49: Polarisationen des Stacks, der Vollformat (FullSize)- und ATC-Zelle sowie der CFD-Simulation und die zugehörigen Stromdichteverteilungen bei 0.99 A/cm<sup>2</sup>, 1.78 A/cm<sup>2</sup> und 2.5 A/cm<sup>2</sup> (im Uhrzeigersinn).

Da alle drei Zellplattformen die identische Kanallänge besitzen, konnten die Kennlinienbedingungen im Wesentlichen nur durch die Anpassung des Durchflusses vereinheitlicht werden. Die Kennlinien der segmentierten Zellen wurden quasi-galvanostatisch aufgenommen, d. h. die Spannung wurde nachgeregelt, bis die im Stack gemessenen Stromdichten erreicht wurden. Während die Kennlinien des Stacks und der ATC-Zelle für Stromdichten größer  $1 \text{ A/cm}^2$  gut übereinstimmen, zeigt die Vollformatzelle eine etwas schlechtere Performance, welche durch einen höheren Kontaktwiderstand erklärt werden kann. Bei Betrachtung der orts aufgelösten Stromdichteverteilungen in Abbildung 49 lässt sich eine gute Übereinstimmung von Vollformatzelle und ATC-Zelle feststellen.

Auffällig sind die geringeren Stromdichten des Stacks im Bereich des Lufteinlasses im Vergleich zu den anderen Zellplattformen. Analog zu den Stromgradienten senkrecht zur Strömungsrichtung in Abbildung 48 konnte die Ursache hierfür abschließend nicht sicher geklärt werden. Eine Analyse der gemessenen Temperaturmatrix sowie einer mittels CFD simulierten Strömungsverteilung im Flussfeld zeigte keinen erklärbaren Grund für die beobachtete Stromdichteverteilung. Eine mögliche Ursache könnte die Verteilung der kontaktierenden Schweißpunkte der Anoden- und Kathodenflussfeldplatten sein, die den Strom über eine durchgehende Schweißnaht außerhalb der aktiven Fläche und aufgrund der Verteilung der Schweißpunkte bevorzugt zentral in der aktiven Fläche leitet. Es wird vermutet, dass der am Einlass erzeugte Strom aufgrund des besseren Kontakts eher über die durchgängig kontaktierten Schweißpunkte im Zellinneren fließt, dort detektiert wird und somit die orts aufgelöste Darstellung der Stromproduktion verzerrt.

Um den für den Skalenvergleich benötigten Transfer von den segmentierten Zellen zur nur 4 cm langen differentiellen Zelle zu realisieren, wurden 3D-Simulationen mit dem CFD-Code FIRE M durchgeführt. Das Modell wurde dafür mit den ATC-Messdaten aus Abbildung 49 validiert und um ein an das Design des Generischen Stack Flow-Fields angepasstes Einzelkanal-Mesh ergänzt.

Aus den Simulationsdaten wurden drei Regionen von je 4 cm Länge definiert, die nachfolgend als Inlet, Middle und Outlet bezeichnet werden. Wie in Abbildung 50 dargestellt repräsentieren diese Regionen den Zustand am Luftein- und Auslass sowie in der Zellmitte.

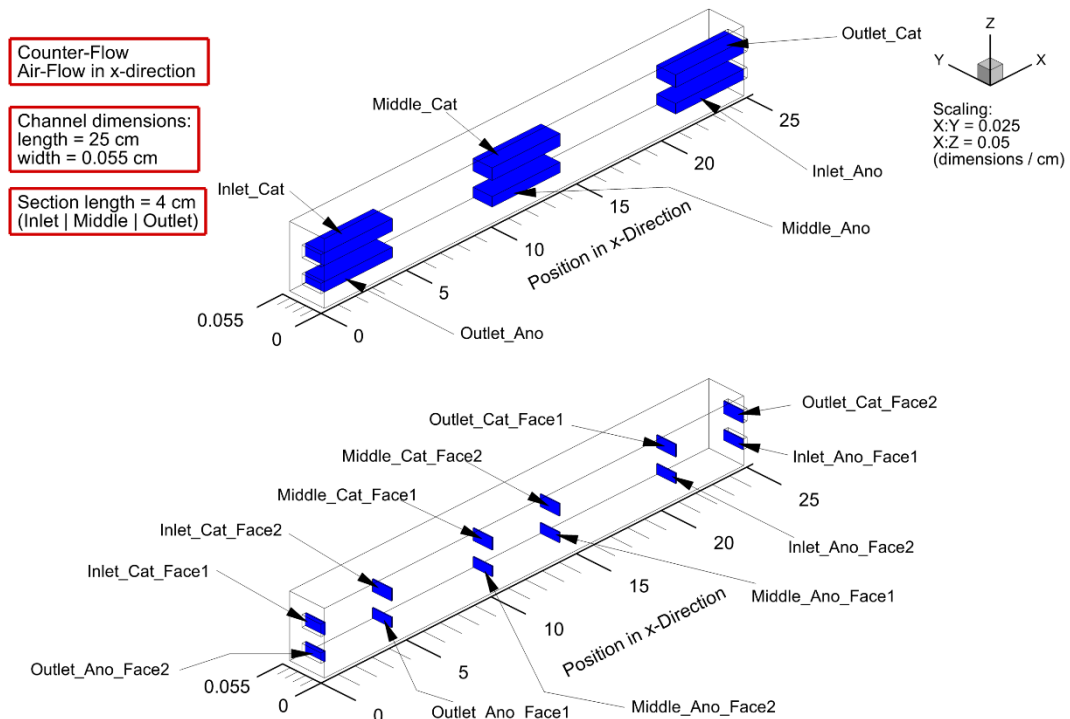


Abbildung 50: Übersicht der definierten Regionen "Inlet", "Middle" und "Outlet" für den Transfer der CFD-Daten für die differentielle Zelle

Mit den simulierten Daten zu Feuchte, Druck, Konzentration und Temperatur an den Ein- und Auslassflächen wurden in der differentiellen Zelle die in ATC, Vollformat und Stack gemessenen Effekte entlang der Strömungskanäle rekonstruiert, um gemäß der geplanten Testplattform Aussagen zum Verhalten neuer Materialien für den Einsatz im Stack treffen zu können.

Analog zum Transfer vom Stack zur ATC- und Vollformat-Zelle, wurden die einzustellenden Durchflüsse auf die Abmessungen der differentiellen Zelle angepasst, während die Messungen mit dem Zellpotential aus den CFD-Simulationen potentiostatisch aufgenommen wurden. Zum Vergleich der Ergebnisse der drei Regionen wurden Messungen mit der differentiellen Zelle bei vier ausgewählten Betriebspunkten durchgeführt.

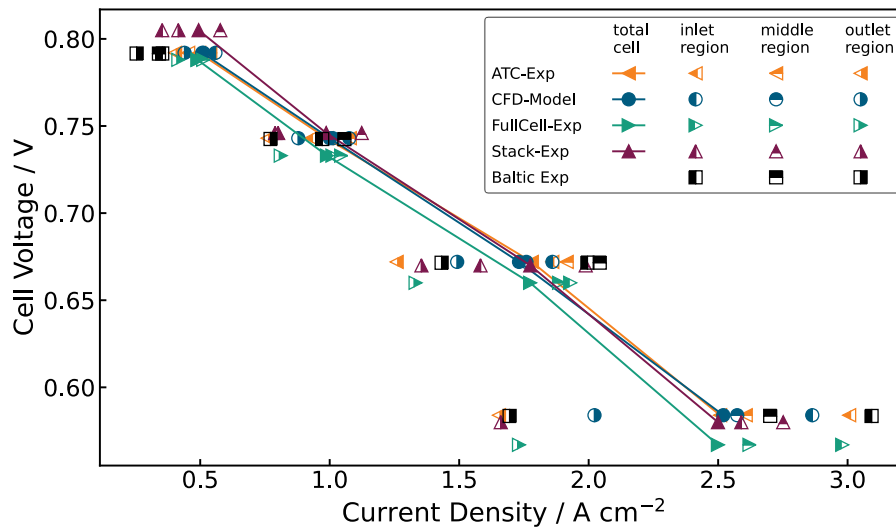


Abbildung 51: Mess- und Simulationsdaten der gesamten aktiven Fläche (Linie), der „Inlet“, „Middle“ und „Outlet“ Region für alle untersuchten Zellplattformen (Stack, Vollformat, ATC, differentielle Zelle) bei vier Lastpunkten

Aus Abbildung 51 kann abgeleitet werden, dass die Ergebnisse der differentiellen Zelle für die "Inlet"-, "Middle"- und "Outlet"-Regionen sowohl pro Region separat wie auch kombiniert betrachtet, die mit den anderen Zellplattformen ermittelten ortsabhängigen Zustände entlang des Kanals gut wiedergibt. Speziell bei hohen Gesamtströme ist ein ausgeprägter Gradient entlang des Kanals gemessen und simuliert wurden, während sich bei hohem Potential homogenere Verläufe einstellen.

## 2. Zahlenmäßiger Nachweis

Der zahlenmäßige Nachweis erfolgt separat über die zentrale Verwaltung der Fraunhofer-Gesellschaft.

## 3. Notwendigkeit der Arbeit

Durch das Vorhaben FC-CAT konnte das Verständnis zur Katalysatorschicht in PEM-Brennstoffzellen umfangreich erweitert werden:

- Erstmals wurde der Einfluss der Ionomer- und Porenverteilung in den Katalysatorträgerpartikeln umfassend beschrieben. Dadurch wurden wesentliche Erkenntnisse zum Einfluss der Ionomerverteilung und -vergiftung sowie zum Einfluss der Platinverteilung gewonnen.
- Des Weiteren wurden intensiv die lokalen Effekte in der Katalysatorschicht von Gaseinlass bis Gasauslass sowie im Vollformat untersucht. Dazu wurde ein weltweit einzigartiges Mehrkanalmesssystem zusammen mit segmentierten Testzellen entwickelt.

## 4. Verwertbarkeit der Ergebnisse

Es sind keine Schutzrechtsanmeldungen oder deren Verwertung erfolgt.

Die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten dieses Teilprojekts liegen zum einen

- im Aufbau einer einmaligen Infrastruktur zur orts aufgelösten Charakterisierung von Brennstoffzellen. Dies umfasst die neu entwickelten segmentierten Zellplattformen „ATC“- und Vollformat-Zelle, die beiden neuen Mehrkanalteststände zur orts aufgelösten Charakterisierung, aber auch das aufgebaute Knowhow in der Charakterisierung dieser (z.B. lokale EIS, CO-Displacement)
- Aufbau einer halbautomatischen CCM-Produktion für Laborzellen bis hin zu technisch relevanten Stackgeometrien. Das Fraunhofer ISE hat in kurzer Zeit seine CCM-Produktion auf ein Niveau gebracht, das hinsichtlich Leistungsdichte und Zuverlässigkeit mit etablierten kommerziellen Herstellern konkurriert.
- Die entwickelten Modelle wurden an den Projektpartner AVL übergeben und sollen in den kommerziellen Code FireM implementiert werden.
- Qualifizierung von Mitarbeitern

Zu diesen Themen kann ein großes, wirtschaftliches Interesse festgestellt werden.

Die wissenschaftlichen Erfolgsaussichten dieses Teilprojekts liegen zum einen

- im Wissensaufbau zur Charakterisierung und Modellierung von Elektrodenprozessen
- im Erkenntnisgewinn für optimierte CCM-Materialien, -Materialzusammensetzung und deren Herstellung/Produktion
- im Erkenntnisgewinn für optimierte Betriebsbedingungen
- insbesondere das erweiterte Verständnis zu lokalen Effekten in der Brennstoffzelle hilft in der Leistungsoptimierung
- Lücken für ein durchgehendes Verständnis vom Katalysatorpartikel bis zum Stack konnten mit Hilfe von validierten Modellen geschlossen werden.
- in der Generierung strukturierter experimenteller Daten in einer Datenbank, welche zukünftig für LL-Modelle (KI) genutzt werden können

Zusammenfassend ermöglichte das Projekt dem Fraunhofer ISE, seine Expertise in der Produktionstechnologie und der Materialcharakterisierung (Elektroden und Membranen) zu erweitern und zu festigen. Zudem konnten neue Modellierungsansätze zur Beschreibung der Elektrodenprozesse entwickelt werden, um ein tieferes Verständnis der leistungslimitierenden Prozesse zu erlangen. Mit der erhöhten Sichtbarkeit, die durch die veröffentlichten Publikationen, gehaltenen Vorträge und organisierten Industrieworkshops geschaffen wurde, erhofft sich das Fraunhofer ISE, zukünftig Produktionsaufträge, Charakterisierungsmessungen sowie Simulations- und Modellierungsarbeiten als Dienstleistungen für die Industrie anbieten zu können. Das im Projekt entwickelte Elektrodenmodell soll in das kommerziell erhältliche Softwaretool AVL FireM implementiert werden, mit einem voraussichtlichen Release im Jahr 2026.

Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit für eine mögliche notwendige nächste Phase wäre:

- Die Arbeiten wurden am Design des generischen Stacks durchgeführt. Eine Übertragung der Methodik auf andere Designs ist jedoch von großer Bedeutung, um die Validierung weiter voranzutreiben
- Die Unterschiede der gemessenen Stromdichteverteilung zwischen der Strommessplatte im Stack und der segmentierten Vollformat-Testzellen konnten bisher nicht vollständig geklärt werden. Daher sind zusätzliche Untersuchungen in diesem Bereich unerlässlich.
- Die Interaktion des Ionomers mit Platin und die protonische Anbindung des Platins in den Poren des Kohlenstoffträgers hängt stark von der lokalen Feuchte in der Elektrode ab. Mittels Messmethoden wie Lastsprünge, Feuchte- und Temperaturzyklen und der Herstellung spezifischer Elektrodendesigns könnte gezielt die Dynamik der gekoppelten Prozesse genutzt werden, um schwer zugängliche Parameter mittels zeitabhängiger Modellierung besser zu quantifizieren.
- Die durchgeführten Untersuchungen basieren auf heute üblichen, PFAS-haltigen Komponenten. Es ist wichtig, die Ergebnisse auch an anderen, unterschiedlichen Materialien für den Katalysator, den Kohlenstoffsupport und das Ionomer zu validieren. Zudem wäre es sinnvoll, die Modelle und Experimente auf PFAS-freie Komponenten anzuwenden.
- Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, die entwickelte Methodik auf die Elektrolyse zu übertragen.
- Diese Forschungsarbeiten könnten im Rahmen weiterer Verbundforschungsprojekte sowie durch Auftragsforschung realisiert werden.

## 5. Relevante Ergebnisse von dritter Seite

Es wurde eine ausführliche Literaturrecherche durchgeführt. Die entsprechende Literatur wird im Anhang (References) aufgeführt.

## 6. Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen

**Activation mechanisms in the catalyst coated membrane of PEM fuel cells.** Christmann, Kläre & Friedrich, K. & Zamel, Nada. (2021). Progress in Energy and Combustion Science. 85 (11). 2021

**A review of functions, attributes, properties and measurements for the quality control of proton exchange membrane fuel cell components.** Xiao-Zi Yuan, Christine Nayoze-Coyne, Nima Shaigan, David Fisher, Nana Zhao, Nada Zamel, Pawel Gazdzicki, Michael Ulsh, Kaspar Andreas Friedrich, Francois Girard, Ulf Groos (2021). Journal of Power Sources 491 (2021)

**How to model fuel cells.** Dietmar Gerteisen, Timo Kurz, Nick Raue. HYDROGEN ONLINE CONFERENCE, October 25, 2023 | Online | 24 hours nonstop

**Effects of Mixed Gas on Degradation during Start-Up Shut-Down of PEMFCs.** A Numerical Study Validated by Segmented Cell Experiment; Yuze Hou, Johannes Schall, Steve Dietze, Timo Kurz, Dietmar Gerteisen (Posterpräsentation), ModVal 2023, 21.-23. März 2023

**Spatially Resolved MEA Characterization.** Dietmar Gerteisen, Johannes Schall, Workshop „Fuel Cell MEA Characterization“, 12.09.2023 in Freiburg

**Spatially resolved simulation on PEM fuel cells meets experiments which model complexity is enough under which conditions?** T. Kurz, J. Schall, N. Raue, D. Gerteisen, FDFC, 25.09.2023, Ulm, Talk

**Performance and Aging of the Membrane Electrode Assembly of Mobile Fuel Cells.** Dietmar Gerteisen, Annual Report 2022/23, Fraunhofer ISE

**Impact of Platinum Loading and Layer Thickness on Cathode Catalyst Degradation in PEM Fuel Cells.** Patrick Schneider, Mariah Batool, Andres O. Godoy, Rajveer Singh, Dietmar Gerteisen, Jasna Jankovic and Nada Zamel, Journal of The Electrochemical Society, Volume 170, (2), 2023

**An experimental and numerical study of spatial and temporal catalyst degradation during start-up and shut-down of PEM fuel cells.** Yuze Hou, Johannes Schall, Steve Dietze, Timo Kurz, Dietmar Gerteisen, Journal of Power Sources, Volume 591, 30 January 2024

**Characterization and Comparison of self-made and commercial Catalyst Coated Membranes in a Segmented PEM Fuel Cell.** Ulf Groos, Dietmar Gerteisen, Sophia Gierse, Timo Kurz, Linda Ney, Nick Raue, Johannes Schall, Patrick Schneider, WHEC 2024, Tulum, Mexico, June 23-27, 2024

**Spatially Resolved Operating Behavior in Automotive Fuel Cells.** Dietmar Gerteisen, Annual Report 2024/25, Fraunhofer ISE

**Advantage of Spatially Resolved 3D Simulations for Analysis of Local Effects and Gradients along the Channel in a PEM Fuel Cell.** Nick Raue, Johannes Schall, Dietmar Gerteisen, ModVal 2024, 13.-14.03.2024, Baden (CH), Poster

**Ortsaufgelöste 3D-CFD Modellierung einer segmentierten PEM-Brennstoffzelle: Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Betriebsbedingungen auf lokale Leistungsparameter.** Nick Raue, Johannes Schall, Dietmar Gerteisen, AVL Simulation Conference Germany 2024, 24.-25.09.2024, Regensburg, Vortrag

**Spatially Resolved MEA Simulation and Characterisation.** Dietmar Gerteisen, Nick Raue, Johannes Schall, International Hybrid Workshop “Fuel Cell MEA Design“, 10.-11.10.2024, Freiburg, Vortrag

**Modeling the impact of Pt particle-size distribution and carbon support structure on PEMFC performance.** Dietmar Gerteisen, International Hybrid Workshop "Fuel Cell MEA Design", 10.-11.10.2024, Freiburg, Vortrag

**Effect of Model Parameters on the Performance of a PEM Fuel Cell Using a Pore-scale Catalyst Layer Model.** G. Vaz, C. Fink, D. Gerteisen, ModVal 2024 – 20th Symposium on Fuel Cell and Battery Modeling and Experimental Validation, 2024

**Effect of Model Parameters on the Performance of a PEM Fuel Cell Using a Pore-scale Catalyst Layer Model.** G. Vaz, C. Fink, D. Gerteisen, International Hybrid Workshop "Fuel Cell MEA Design", 10.-11.10.2024, Freiburg, Vortrag

**Modeling the impact of Pt-particle position with respect of C-support microstructure on PEMFC performance.** Dietmar Gerteisen, B1702, EFCF 2025, 1-4 July 2025, Lucerne, Switzerland

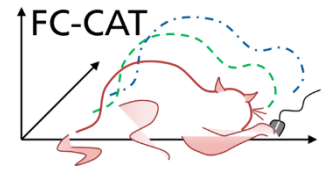
**PEMFC performance modeling framework for analyzing the impact of Pt particle size distribution and carbon support structure.** Dietmar Gerteisen, in preparation

**Bridging the Scales in Experimental Characterization - From Stack to Differential Cell.** Dietmar Gerteisen, Johannes Schall, Nick Raue, Timo Kurz, in preparation

## References

- [1] Kodama K, Shinohara A, Hasegawa N, Shinozaki K, Jinnouchi R, Suzuki T et al. Catalyst Poisoning Property of Sulfonimide Acid Ionomer on Pt (111) Surface. *J. Electrochem. Soc.* 2014;161(5):F649-F652.
- [2] Takeshita T, Kamitaka Y, Shinozaki K, Kodama K, Morimoto Y. Evaluation of ionomer coverage on Pt catalysts in polymer electrolyte membrane fuel cells by CO stripping voltammetry and its effect on oxygen reduction reaction activity. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2020;871:114250.
- [3] Jinnouchi R, Kudo K, Kitano N, Morimoto Y. Molecular Dynamics Simulations on O<sub>2</sub> Permeation through Nafion Ionomer on Platinum Surface. *Electrochimica Acta* 2016;188:767–76.
- [4] Kurihara Y, Mabuchi T, Tokumasu T. Molecular Analysis of Structural Effect of Ionomer on Oxygen Permeation Properties in PEFC. *J. Electrochem. Soc.* 2017;164(6):F628-F637.
- [5] Jomori S, Komatsubara K, Nonoyama N, Kato M, Yoshida T. An Experimental Study of the Effects of Operational History on Activity Changes in a PEMFC. *J. Electrochem. Soc.* 2013;160(9):F1067-F1073.
- [6] Park Y-C, Tokiwa H, Kakinuma K, Watanabe M, Uchida M. Effects of carbon supports on Pt distribution, ionomer coverage and cathode performance for polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources* 2016;315(315):179–91.
- [7] Yarlagadda V, Carpenter MK, Moylan TE, Kukreja RS, Koestner R, Gu W et al. Boosting Fuel Cell Performance with Accessible Carbon Mesopores. *ACS Energy Lett.* 2018;3(3):618–21.
- [8] Kongkanand A, Mathias MF. The Priority and Challenge of High-Power Performance of Low-Platinum Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *J. Phys. Chem. Lett.* 2016;7(7):1127–37.
- [9] Ramaswamy N, Gu W, Ziegelbauer JM, Kumaraguru S. Carbon Support Microstructure Impact on High Current Density Transport Resistances in PEMFC Cathode. *J. Electrochem. Soc.* 2020;167(6):64515.
- [10] Schneider P, Sadeler C, Scherzer A-C, Zamel N, Gerteisen D. Fast and Reliable State-of-Health Model of a PEM Cathode Catalyst Layer. *J. Electrochem. Soc.* 2019;166(4):F322-F333.
- [11] Padgett E, Andrejevic N, Liu Z, Kongkanand A, Gu W, Moriyama K et al. Editors' Choice—Connecting Fuel Cell Catalyst Nanostructure and Accessibility Using Quantitative Cryo-STEM Tomography. *J. Electrochem. Soc.* 2018;165(3):F173-F180.
- [12] Ko M, Padgett E, Yarlagadda V, Kongkanand A, Muller DA. Revealing the Nanostructure of Mesoporous Fuel Cell Catalyst Supports for Durable, High-Power Performance. *J. Electrochem. Soc.* 2021;168(2):24512.
- [13] Garrick TR, Moylan TE, Yarlagadda V, Kongkanand A. Characterizing Electrolyte and Platinum Interface in PEM Fuel Cells Using CO Displacement. *J. Electrochem. Soc.* 2017;164(2):F60-F64.
- [14] Schneider P, Scherzer A-C, Storey BD, Klingele M, Zamel N, Gerteisen D. The Effect of Ionomer to Carbon Ratio and Relative Humidity on Cathode Catalyst Degradation in PEM Fuel Cells. *J. Electrochem. Soc.* 2023;170(10):104505.
- [15] Kulikovskiy A. A Fast Low-Current Model for Impedance of a PEM Fuel Cell Cathode at Low Air Stoichiometry. *J. Electrochem. Soc.* 2017;164(9):F911-F915.

- [16] Göhr H, Schiller C-A. Faraday-Impedanz als Verknüpfung von Impedanzelementen. Zeitschrift für Physikalische Chemie 1986;148(1):105–24.
- [17] Kulikovskiy A. A Fast Recurrent Model for High-current PEM Fuel Cell Impedance. J. Electrochem. Soc. 2023;170(4):44506.
- [18] Fink C, Gößling S, Karpenko-Jereb L, Urthaler P. CFD Simulation of an Industrial PEM Fuel Cell with Local Degradation Effects. Fuel Cells 2020;20(4):431–52.
- [19] Subramanian NP, Greszler TA, Zhang J, Gu W, Makharia R. Pt-Oxide Coverage-Dependent Oxygen Reduction Reaction (ORR) Kinetics. J. Electrochem. Soc. 2012;159(5):B531-B540.
- [20] Hao L, Moriyama K, Gu W, Wang C-Y. Modeling and Experimental Validation of Pt Loading and Electrode Composition Effects in PEM Fuel Cells. J. Electrochem. Soc. 2015;162(8):F854-F867.
- [21] Ge S, Li X, Yi B, Hsing I-M. Absorption, Desorption, and Transport of Water in Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells. J. Electrochem. Soc. 2005;152(6):A1149.
- [22] Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW). Generischer Brennstoffzellenstack; Available from: <https://www.zsw-bw.de/projekt/brennstoffzellen/generischer-brennstoffzellenstack-entwicklungsplattform-fuer-die-industrie.html>.



# Schlussbericht

## Teil I – Kurzbericht

### FC-CAT

# Fuel cell CFD and through-plane modelling

Dr. Dietmar Gerteisen

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE  
in Freiburg

Förderkennzeichen: 03SF0579A

Berichtszeitraum: 01.07.2019 – 31.12.2024

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

Autor\*innen: Dr. Dietmar Gerteisen, Dr. Timo Kurz, Nick Raue, Johannes Schall, Ulf Groos

### **Danksagung**

Das Forschungsprojekt FC-CAT wurde in der Zeit vom 01.07.2019 bis zum 31.12.2024 durch den Projektträger Jülich (PTJ) unter dem Förderkennzeichen 03SF0579A betreut. Die Finanzierung erfolgte aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung, wofür wir uns herzlich bedanken.

Das Vorhaben wurde als Verbundprojekt vom Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE, Freiburg, der AVL Deutschland GmbH und dem IMTEK in Freiburg gemeinsam durchgeführt. Dieser Bericht beinhaltet eine Beschreibung der Arbeiten und Ergebnisse des Verbundpartners Fraunhofer ISE im Teilprojekt 03SF0579A. Für die Arbeiten in den angeschlossenen Teilprojekten werden separate Abschlussberichte von Seiten der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (IMTEK) mit dem Fkz 03SF0579B und der AVL Deutschland GmbH (Fkz.: 03SF0579C) eingereicht

## **Inhalt**

1. Aufgabenstellung.....	4
2. Wissenschaftlicher und technischer Stand .....	4
3. Ablauf des Vorhabens .....	5
4. Projektergebnisse.....	5
5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	6

## 1. Aufgabenstellung

Im Rahmen der Kommerzialisierung von Polymer-Elektrolytmembran-Brennstoffzellen ist es erforderlich, sowohl die Material- und Herstellungskosten zu senken als auch die Langzeitstabilität zu erhöhen. Bisher wurden keine adäquaten Alternativen zu den kostspieligen Platinkatalysatoren gefunden, weshalb das Ziel darin besteht, die Platinbeladung auf ein Minimum zu reduzieren. In diesem Zusammenhang gewinnt das Verständnis der lokalen Prozesse in der unmittelbaren Umgebung der Platinpartikel zunehmend an Bedeutung. Es ist zu beachten, dass Transportprozesse in den porösen Gasdiffusionsschichten im Vergleich zu den lokalen Diffusionsprozessen nahe der Pt-Partikel an Dominanz verlieren, wenn die Pt-Beladung immer weiter reduziert wird.

Zudem werden die Schichten in der Brennstoffzelle, einschließlich der Membran, der Katalysatorschicht und der porösen Transportschichten, zunehmend dünner. Dies führt dazu, dass die Beschreibung der BZ-Schichten immer weniger den Eigenschaften von Bulkmaterialien entspricht und bislang benutzte Modelle überdacht, verfeinert oder ersetzt werden müssen.

Ein zentraler Aspekt des Projekts beim Fraunhofer ISE war die Entwicklung eines Kathodenmodells, das die Prozesse in der Nähe der Platinpartikel detailliert beschreibt, ohne die Übertragbarkeit des Modells in einen 3D-CFD-Code zu gefährden. Die Implementierung dieses Modells in den CFD-Code war Teil der Aufgabenstellung des Projektpartners AVL Deutschland GmbH.

Um ein präziseres Bild der Strukturen und Eigenschaften der Brennstoffzellenschichten zu erhalten, sollten ex-situ Messungen wie u.a. TEM-Tomographie sowie Leitfähigkeits- und Wassersorptionsmessungen (IMTEK Freiburg) durchgeführt werden. Darüber hinaus sind in-situ Messungen in sogenannten Differenziellen Zellen sowie orts aufgelöste Analysen in segmentierten Zellplattformen vorgesehen. Für die experimentellen Arbeiten mussten teilweise die notwendige Labor-Infrastruktur (Teststände, Analysegeräte) und Zellhardware geschaffen werden.

## 2. Wissenschaftlicher und technischer Stand

Die in einem 3D-CFD-Code implementierten Modelle betrachten die Katalysatorschichten entweder lediglich als Grenzfläche zwischen der Membran und der Gasdiffusionsschicht, ohne volumetrischen Anteil, oder als tatsächlich vorhandenes Volumen mit realistischen Dimensionen von nur wenigen Mikrometern. Die spezifische Struktur der Katalysatorschicht kann in einem 3D-CFD-Modell, das eine vollständige Brennstoffzelle beschreibt, nicht aufgelöst werden. Daher umfasst die makro-homogene Beschreibung der Elektrode in CFD-Codes implizit maximal eine Agglomeratstruktur, die durch einen analytisch beschreibbaren Senken- und Quellterm für Sauerstoff und Protonen dargestellt wird. An dieser Stelle soll das Modell des Projektpartners AVL erweitert werden, indem ein wenig rechenintensives Submodell die Beschreibung des Katalysators als Partikelgrößenverteilung sowie bestimmte Klassifizierungen umfasst, die wiederum Prozesse und Eigenschaften definieren.

Weltweit gibt es nur wenige Unternehmen, die kommerziell katalysatorbeschichtete Membranen (CCMs) anbieten. Diese Unternehmen geben beim Verkauf ihrer Produkte weder die Rezepturen der Katalysator-Tinten noch produktionstechnische Details preis, und tiefgreifende Analysemethoden an diesen Materialien sind nicht gestattet. Daher sind Forschungseinrichtungen wie Universitäten oder das Fraunhofer ISE gezwungen, eigene CCMs herzustellen, um sinnvolle Elektrodenstudien mit verschiedenen Material- und Prozessparametern durchzuführen, und aus diesen Erkenntnissen Modellvalidierung zu betreiben. Zu Beginn des Projekts konnten am Fraunhofer ISE leistungsfähige und reproduzierbare CCMs manuell im Labormaßstab durch das Siebdruck-Rakelverfahren hergestellt werden.

Für die Charakterisierung von Einzelzellen hat sich bislang kein Standard für die Zellhardware etabliert; jedoch ist in vielen BZ-Laboren in Deutschland die HighAmp-Testzelle des Fraunhofer ISE verbreitet. Das Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff (ZSW) bemüht sich, im Bereich der BZ-Stacks eine Open-Source-Plattform namens „Generischer Stack“ als Standard zu etablieren, dessen Flussfeld-Geometrie auch in diesem Projekt verwendet wurde.

Die orts aufgelöste Charakterisierung mit einem Mehrkanal-Potentiostatensystem ist nach wie vor ein Unikat in der BZ-Forschung. Häufiger anzutreffen sind Stromdichtemessplatinen, die Messwiderstände

oder Hall-Sensoren an nicht-segmentierten Zellen oder Stacks verwenden. Diese Methoden erlauben jedoch weder lokale EIS-Messungen noch lokale ECSA-Analysen.

### 3. Ablauf des Vorhabens

Das Projekt ist in acht Arbeitspakete (AP) strukturiert, wobei AP1 dem IMTEK und AP8 der AVL zugeordnet sind. Die verbleibenden sechs Arbeitspakete werden vom Fraunhofer ISE bearbeitet.

- AP2 konzentriert sich auf die Entwicklung eines 1D-through-plane-Modells. Ziel ist es, die neuesten Erkenntnisse aus der Fachliteratur hinsichtlich des Einflusses von Ionomeren in Verbindung mit dem Katalysator in ein makro-homogenes Modell zu integrieren. Zudem muss der Transfer des Modells in ein 3D-CFD-Modell gewährleistet bleiben. Hierzu wird ein mathematisches Formelwerk zur Beschreibung dieser Prozesse entwickelt. Nach der Fehlerbehebung und Anpassung der Modellparameter wurde das Elektrodenmodell in Form eines Python-Codes an den Projektpartner AVL übergeben.
- AP3 befasst sich mit der Entwicklung eines 2D-ATC-Modells zur Analyse von orts aufgelösten Stromdichte- und Impedanzmessungen.
- AP4 dient der Validierung der 2D- und 3D-Modelle. Dazu wurde zur Einarbeitung in AVL FireM ein Training absolviert, um die Software bedienen zu können. Neben dem Standard-BZ-Modul konnten wir im letzten Projektjahr unser neu-entwickeltes Elektrodenmodell (aus AP2) in FireM von AVL nutzen und mit orts aufgelöster Stromdichte- und HFR-Daten validieren.
- AP5 umfasst den Aufbau der Testeinrichtung und beinhaltet die in-situ Charakterisierung in der differentiellen Zelle. Dabei wurden CCMs aus unterschiedlichen Materialien für die HighAmp-Zelle hergestellt und charakterisiert. Der Transfer der CCM-Produktion von der kleinen Zellfläche (differenzieller Zelle) auf die 25 cm lange ATC-Zelle gelang im dritten Projektjahr, der auf die Vollformatzelle im vierten Jahr.
- AP6 befasst sich ebenfalls mit dem Aufbau der Testeinrichtung und der in-situ Charakterisierung in der ATC-Zelle. Hierzu wurden zwei Gaskonditionierungsteststände geplant, gebaut und automatisiert, ebenso zwei spezifizierte und beschaffte Mehrkanal-Potentiostatensysteme.
- AP7 widmet sich der orts aufgelösten Charakterisierung einer Vollformatzelle mithilfe einer segmentierten Einzelzelle und einer S++-Strommessplatine im generischen Stack des ZSW.

In unregelmäßigen Abständen fanden bei Bedarf bidirektionale Treffen zwischen den Projektpartnern statt, ergänzt durch jährliche offizielle Projekttreffen via Videokonferenzen.

### 4. Projektergebnisse

Im Rahmen dieses Projekts wurden folgende wesentliche Ergebnisse erzielt:

- Schaffung der Infrastruktur zur einzigartigen Charakterisierung lokaler Prozesse, dazu gehören zwei neue Teststandumgebungen sowie diverse segmentierte Zellplattformen. Es wurden zwei Mehrkanalpotentiostatensysteme aufgebaut und segmentierte Zelle in unterschiedlichen Geometrien (Along-the-channel, Vollformat) entwickelt. Alle Zellformate wurden grundlegend charakterisiert.
- Aufbau des Produktions-Know-hows für qualitativ hochwertige CCMs, die in allen relevanten Zellgeometrien vergleichbare Leistungsdichten wie kommerzielle CCMs erreichen.
- Entwicklung eines Kathodenmodells, das in die kommerzielle Softwareumgebung FireM von AVL integriert werden soll (angestrebter Release 2026). Hervorzuheben ist hier der Ansatz mittels einer Platinpartikel-Größenverteilung und einer örtlichen Klassifizierung ( $Pt_{inner}$ ,  $Pt_{outer}$ ) lokale Prozesse (Dünnschichtdiffusion in kompakten Ionomerstrukturen, Ionomervergiftung, Nanoporen-Diffusion) im direkten Umfeld des Pt-Partikels abzubilden.
- Entwicklung eines ATC-Impedanzmodells mit einer integrierten Kanal- und Relaxationsimpedanz.
- Validierung des 3D-CFD-Modells mittels orts aufgelöster Stromdichte- und HFR-Messungen, wodurch erfolgreich der Skalenübergang von differenziellen Einzelzellen auf Stackgeometrien untersucht werden konnte.

## 5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Dieses Projekt wurde als Verbundprojekt mit dem IMTEK Freiburg (Fkz.: 03SF0579B) und der AVL Deutschland GmbH (Fkz.: 03SF0579C) durchgeführt, wobei der Schwerpunkt des Fraunhofer ISE auf der Entwicklung von Elektrodenmodellen und der Charakterisierung zur Modellvalidierung auf unterschiedlichen Zellplattformen lag.

Es fand ein regelmäßiger Austausch mit dem IMTEK statt, um unsere Auffassungen zur Elektrodenstruktur sowie zu den darin ablaufenden (limitierenden) Prozessen mit den Kenntnissen und Charakterisierungsergebnissen aus AP1 abzugleichen und die richtigen Modellparameter zu extrahieren. Um die Software FireM von AVL zu nutzen, war zu Beginn ein spezielles Training vor Ort in München erforderlich, gefolgt von kontinuierlichem Support bei der Erstellung bestimmter Geometrien und der Verbesserung der Mesh-Qualität. Zur Klärung physikalischer Fragestellungen des von uns entwickelten Elektrodenmodells und zur Interpretation der daraus resultierenden Ergebnisse wurden Videokonferenzen abgehalten.